



Estudi de sistemes d'adsorció en columna basats en biomassa vegetal pel tractament d'aigües contaminades.



Autors: Alba Moreno Izquierdo i Raül Polo Alonso.

Tutores: Montserrat Lopez-Mesas i Cristina Palet.

Tribunal: Almudena Hierro, Montserrat Lopez-Mesas i Cristina Palet.

Grau de Ciències Ambientals – Universitat Autònoma de Barcelona – Grup de Tècniques de Separació en Química



UAB
Universitat Autònoma
de Barcelona

G. S.
T. 1
Grup de Tècniques
de Separació en Química
UAB

Estudi de sistemes d'adsorció en columna basats en biomassa vegetal pel tractament d'aigües contaminades.

“SÓC DE LES QUE PENSA QUE LA CIÈNCIA TÉ UNA GRAN BELLESA. UN CIENTÍFIC AL SEU LABORATORI NO ÉS NOMÉS UN TÈCNIC: ÉS TAMBÉ UN NEN COL·LOCAT DAVANT DE FENÒMENS NATURALS QUE L’IMPRESSIONEN COM UN COMPTE DE FADES” – MARIE CURIE

AGRAÏMENTS

Pel seu recolzament emocional, moral i econòmic volem agrair, en primer lloc, a les nostres famílies, amics/es i parelles la font incansable i incondicional de suport que han sigut per a nosaltres, pels consells i per aguantar els nostres nervis.

Seguidament, a les nostres tutores Cristina Palet i Montserrat López-Mesas per tot el suport, la paciència, les reunions i les crítiques constructives. A la professora Cristina Sendra pels seus consells més tècnics. També a la Jingjing Zhao per tota la seva ajuda al laboratori i en l'anàlisi de les mostres, per haver creuat les barreres del idioma i haver-nos permès fer aquest treball de la millor forma possible. Un agraïment també a l'equip de recerca "Grup de Tècniques de Separació en Química" de la UAB per tot el seu suport al laboratori. També als directors del Treball de Fi de Grau Dr. Joan Rieradevall, Dra. Almudena Hierro, i Dr. Martí Boada i a la nostre primera tribunal, Anna Petit per inculcar-nos una forma de treballar, la visió holística, el rigor acadèmic, i les coses que han fet d'aquest Treball Final de Grau el que és.

ÍNDIX DE CONTINGUTS

Agraïments.....	2
Índex de continguts.....	3
Resum:	7
Resumen:.....	8
Abstract:	9
1 Antecedents	12
1.1 Contaminació de les aigües:.....	12
1.1.1 Normativa.....	12
1.1.2 Contaminants	16
1.1.3 Tractaments	20
1.1.4 Tècnica del nostre estudi: L'Adsorció.....	24
1.2 Residus i Subproductes: el cas del Suro.	29
1.2.1 El Suro	29
1.2.2 Impacte ambiental del sector surer	34
1.2.3 Iniciatives relacionades	35
2 Justificació	38
2.1 Objectius.....	38
3 Metodologia	40
3.1 Reactius:	40
3.2 Material:.....	41
3.3 Equips:.....	42
3.4 Processos:.....	45
3.4.1 Preparació de la columna	45
3.4.2 Regeneració de la columna.....	45
3.4.3 Preparació de patrons (1000 ppm)	46
3.4.4 Preparació de les dissolucions de càrrega a la columna (0,18 mM).....	46
3.4.5 Preparació de les solucions de càrrega per l'estudi de la isoterma	47
3.4.6 Mostreig de la sortida de la columna i anàlisi de les mostres.	48
3.4.7 Control de la qualitat	49
4 Resultats i Discussió	54
4.1 Experiment 1: Realització de les Corbes Cinètiques	54
4.1.1 Càlcul de la variació de concentració de sortida amb el temps	55
4.1.2 Càlcul del percentatge de biosorció.....	61

4.1.3	Ajust a models cinètics	64
4.1.4	Comparació del metall més ràpid	69
4.1.5	Comparació de la preferència	70
4.2	Experiment 2: Realització de la Isoterma	74
4.2.1	Relació amb la concentració inicial	74
4.3	Viabilitat econòmica:.....	77
5	Conclusions	80
6	Propostes de millora.....	82
6.1	Estratègia 1: Millores del nostre treball.....	82
6.2	Estratègia 2: Continuació del nostre treball	84
7	Bibliografia	88
8	Pressupost.....	98
8.1	Petjada de Carboni	99
9	Programació	102

Índex de Taules

TAULA 1.1:	CLASSIFICACIÓ DELS METALLS PESANTS EN BASE A LA SEVA TOXICITAT. ADAPTACIÓ DE (5)	16
TAULA 1.2:	AVANTATGES I INCONVENIENTS DE CADA MÈTODE. ADAPTAT DE (5)	23
TAULA 1.3:	RELACIÓ DELS BIOSORBENTS AMB LA SEVA CAPACITAT D'ADSORCIÓ (Q_{MAX}): ADAPTACIÓ RESUM (39)	25
TAULA 1.4:	RELACIÓ DE BIOADSORBENT MÉS PRÀCTICS PER A CADA METALL.....	26
TAULA 1.5:	PROPIETATS DEL SURO. ADAPTAT DE: (69), (70), (71), (72)	31
TAULA 1.6:	TRETS DIFERENCIALS ENTRE ELS DOS TIPUS D'EXPLOTACIÓ DEL SURO. ADAPTAT DE: (69), (73), (74), (75), (76), (77) .	32
TAULA 3.7:	DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP: ICP-MS	42
TAULA 3.8:	DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP: BOMBES PERISTÀLTQUES (DUES).....	43
TAULA 3.9:	DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP: PH-METRE	43
TAULA 3.10:	DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP: BALANÇA	44
TAULA 3.11:	PREPARACIÓ MOSTRES DE 0,18 MM.....	46
TAULA 3.12:	PREPARACIÓ DE LES SOLUCIONS DE DIFERENT CONCENTRACIÓ.....	47
TAULA 3.13:	SOLUCIONS PATRÓ PER L'ICP-MS.....	49
TAULA 4.14:	RESULTATS EXPERIMENTALS MODELITZATS PER BREAKTHROUGH CURVES	66
TAULA 4.15:	DADES DE LA REGRESSIÓ PER LA BIOSORCIÓ DELS DIFERENTS METALLS.	66
TAULA 4.16:	PREUS I PRESSUPOST DELS DIFERENTS COMPONENTS.....	77
TAULA 8.17:	DESPESES DIRECTES	98
TAULA 8.18:	DESPESES INDIRECTES I ALTRES DESPESES.....	99
TAULA 8.19:	PRESSUPOST FINAL.....	99
TAULA 8.20:	CONSUM ELÈCTRIC.....	99

TAULA 8.21: CONSUM ASSOCIAT AL TRANSPORT	100
TAULA 8.22: CÀLCUL DE LA PETJADA DE CARBONI	100

Índex de Figures

FIGURA 1.1: RANG DE CONCENTRACIONS ÒPTIMES PER A DIFERENTS TECNOLOGIES DE SEPARACIÓ. FONT(16).....	20
FIGURA 1.2: MÀQUINA D'INTERCANVI CATIÒNIC (116).....	21
FIGURA 1.3: DIFERENTS USOS DE LES MEMBRANES (20).....	21
FIGURA 1.4: MECANISME DE COAGULACIÓ / FLOCULACIÓ (21)	22
FIGURA 1.5: CARBÓ ACTIU (27).	24
FIGURA 1.6: DISTRIBUCIÓ DE L'ÚS DEL SURO PER SECTORS. ADAPTAT DE (68).....	30
FIGURA 1.7: DISTRIBUCIÓ DE L'ALZINA SURERA A CATALUNYA (69).	33
FIGURA 3.8: FOTOGRAFIA D'UN ICP-MS (82)	42
FIGURA 3.9: IMATGE D'UNA BOMBA PERISTÀTICA. (116)	43
FIGURA 3.10: FOTOGRAFIA D'UN PH-METRE (116)	43
FIGURA 3.11: FOTOGRAFIA D'UNA BALANÇA (116).....	44
FIGURA 3.12: COLUMNA PREPARADA	45
FIGURA 3.13: PREPARACIÓ DELS PATRONS.....	46
FIGURA 3.14: TUBS PREPARATS PEL SEU ANÀLISI	48
FIGURA 3.15: CALIBRATGE 1RA BOMBA	50
FIGURA 3.16: RECTES DE CALIBRATGE DE L'ICP-MS	52
FIGURA 4.17: EXTRACCIÓ DE MOSTRES	54
FIGURA 4.18: MUNTATGE DE LA COLUMNA AMB LA BOMBA AL LABORATORI	54
FIGURA 4.19: ESQUEMA DEL PROCEDIMENT EXPERIMENTAL. 1 - SOLUCIÓ INICIAL. 2 - CLAU DE PAS. 3 - BOMBA PERISTÀTICA. 4 - COLUMNA AMB EL SURO I LA LLANA DE VIDRE. 5 - MOSTRA DE SORTIDA ANALITZADA.. ADAPTAT DE (114)	54
FIGURA 4.20: CONCENTRACIÓ DE SORTIDA DE Cd EN L'EXPERIMENT 1 I LA SEGONA REPETICIÓ DE L'EXPERIMENT 1 SEGONS ELS DIFERENTS TEMPS D'EXTRACCIÓ. EN LÍNIA DISCONTINUA: LA CONCENTRACIÓ D'ENTRADA A LA COLUMNA.	57
FIGURA 4.21: CONCENTRACIÓ DE SORTIDA DE Pb EN L'EXPERIMENT 1 SEGONS ELS DIFERENTS TEMPS D'EXTRACCIÓ. EN LÍNIA DISCONTINUA: LA CONCENTRACIÓ D'ENTRADA A LA COLUMNA.	57
FIGURA 4.22: CONCENTRACIÓ DE SORTIDA DE Cr EN L'EXPERIMENT 1 SEGONS ELS DIFERENTS TEMPS D'EXTRACCIÓ. PROCEDIMENTAL. EN LÍNIA DISCONTINUA: CONCENTRACIÓ D'ENTRADA A LA COLUMNA.....	58
FIGURA 4.23: RELACIÓ ENTRE LA CONCENTRACIÓ DE SORTIDA DE Cu EN L'EXPERIMENT 1 SEGONS ELS DIFERENTS TEMPS D'EXTRACCIÓ. PROCEDIMENTAL. EN LÍNIA DISCONTINUA: CONCENTRACIÓ D'ENTRADA A LA COLUMNA.	58
FIGURA 4.24: RELACIÓ ENTRE LA CONCENTRACIÓ DE SORTIDA DE Pb EN L'EXPERIMENT 1 SEGONS ELS DIFERENTS TEMPS D'EXTRACCIÓ. EN LÍNIA DISCONTINUA: LA CONCENTRACIÓ D'ENTRADA A LA COLUMNA. SEGONA REPETICIÓ.	59
FIGURA 4.25: RESUM DE LES RELACIONS ENTRE CONCENTRACIÓ INICIAL I CONCENTRACIONS A LA SORTIDA DE LA COLUMNA EN FUNCIÓ DEL TEMPS PER A TOTS ELS METALLS. EN LÍNIES DISCONTINUES: LA CONCENTRACIÓ INICIAL D'ENTRADA A LA COLUMNA DE CADA METALL.....	60
FIGURA 4.26: NORMALITZACIÓ DE LA FIGURA 4.25 A LA CONCENTRACIÓ INICIAL ON 1 ÉS LA CONCENTRACIÓ D'ENTRADA	61
FIGURA 4.27: RELACIÓ ENTRE EL % DE BIOSORCIÓ I EL TEMPS D'EXTRACCIÓ EN Cd A LES DUES REPETICIONS DE L'EXPERIMENT.	62
FIGURA 4.28: RELACIÓ ENTRE EL % DE BIOSORCIÓ I EL TEMPS D'EXTRACCIÓ EN Pb A LES DUES REPETICIONS DE L'EXPERIMENT.....	62
FIGURA 4.29 RELACIÓ ENTRE EL % DE BIOSORCIÓ I EL TEMPS D'EXTRACCIÓ EN CR.....	63
FIGURA 4.30:RELACIÓ ENTRE EL % DE BIOSORCIÓ I EL TEMPS D'EXTRACCIÓ EN CU	63

FIGURA 4.31: RESUM DE L'ADSORCIÓ RELATIVA A LA CONCENTRACIÓ INICIAL, COMPARATIU DE DIFERENTS METALLS. S'HAN TRET LES BARRES D'ERROR PER FER MÉS FÀCIL LA VISUALITZACIÓ.	64
FIGURA 4.32: RELACIÓ ENTRE LES FASES DE LA COLUMNA I LA CORBA (89)	65
FIGURA 4.33: APLICACIÓ D'UNA CORBA DE TENDÈNCIA A LA GRÀFICA %BIOSORCIÓ AMB EL TEMPS DEL CROM	67
FIGURA 4.34: APLICACIÓ D'UNA CORBA DE TENDÈNCIA A LA GRÀFICA %BIOSORCIÓ AMB EL TEMPS DEL CADMI, SEGONA REPETICIÓ..	67
FIGURA 4.35: APLICACIÓ D'UNA CORBA DE TENDÈNCIA A LA GRÀFICA %BIOSORCIÓ AMB EL TEMPS DEL PLOM, PRIMERA I SEGONA REPETICIÓ.	68
FIGURA 4.36: APLICACIÓ D'UNA CORBA DE TENDÈNCIA A LA GRÀFICA %BIOSORCIÓ AMB EL TEMPS DEL COURE.....	68
FIGURA 4.37: RESUM DE LES CORBES DE TENDÈNCIA APLICADES ALS DIFERENTS METALLS	69
FIGURA 4.38: EVOLUCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DELS DIFERENTS METALLS QUAN ES TROBEN MESCLATS A LA DISSOLUCIÓ INICIAL.....	70
FIGURA 4.39: COMPARATIVA DE L'EVOLUCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ ENTRE ELS METALLS QUAN ES TROBEN EN SOLITARI I MESCLATS. S'HA AMPLIAT FINS AL RANG 0-0,2 MM. PER TANT, QUEDA EXCLÒS EL PLOM DE LA MESCLA. S'EXTREUEN LES LÍNIES D'ERROR PER FER MÉS VISIBLES ELS RESULTATS OBTINGUTS	71
FIGURA 4.40: EVOLUCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE SORTIDA NORMALITZADA EN BASE A LA CONCENTRACIÓ INICIAL DELS METALLS MESCLATS.	71
FIGURA 4.41: NORMALITZACIÓ EN BASE A LA CONCENTRACIÓ D'ENTRADA PER ELS METALLS EN SOLITARI I MESCLATS.....	72
FIGURA 4.42: EVOLUCIÓ DE L'EFICIÈNCIA D'ADSORCIÓ PER ELS DIFERENTS METALLS EN LA MESCLA.....	72
FIGURA 4.43: COMPARATIVA DE L'EFICIÈNCIA D'ADSORCIÓ PER ELS DIFERENTS METALLS EN SOLITARI I EN MESCLA.	73
FIGURA 4.44: RELACIÓ ENTRE BIOSORCIÓ I CONCENTRACIÓ INICIAL DE Pb PER A TEMPS 5 MINUTS (NO SATURACIÓ)	74
FIGURA 4.45: RELACIÓ ENTRE BIOSORCIÓ I CONCENTRACIÓ INICIAL DE Pb PER A TEMPS 30 MINUTS (SATURACIÓ)	75
FIGURA 4.46: AMPLIACIÓ DE LA FIGURA 4.45.....	75
FIGURA 4.47: COMBINACIÓ DE LES FIGURA 4.45 I LA FIGURA 4.44.....	76
FIGURA 4.48: CARBÓ ACTIU (116)	77
FIGURA 4.49: SURO GRANULAT (116).....	77
FIGURA 8.50: DISTRIBUCIÓ DE LA PETJADA DE CARBONI	100

RESUM:

Els metalls pesants són un contaminant molt perillós degut, en gran mesura, a la seva bioacumulació i entrada a la cadena tròfica, sobre la qual encara no s'ha trobat un mètode acceptat per tractar-los. Per tant, la solució sembla ser evitar que aquests entrin als ecosistemes. Els mètodes més comuns per tractar aigües contaminades en metalls pesants és la seva precipitació química com a hidròxids o sulfits (1). Aquest tractament no durarà molt ja que la regulació és cada vegada més estricta i amb aquest tractament no s'evita l'abocament final d'aigües contaminades. Cada vegada més, s'estan estudiant sistemes de biosorció degut als seus avantatges econòmics ecològics i tecnològics.

Per a aquest treball, s'ha fet una recerca bibliogràfica en dues línies concretes: El tractament de les aigües i la recuperació d'un subproducte.

Primerament, aspectes relacionats amb el tractament de les aigües com la normativa que ho regeix, els contaminants i la seva toxicitat i els diferents tractaments que s'utilitzen tot fent una comparativa entre ells.

D'altra banda, s'han estudiat aspectes relacionats amb el nostre biosorbent: El suro. Per aquest propòsit s'ha estudiat l'impacte ambiental i les iniciatives que existeixen per la seva recuperació, partint d'una introducció sobre les propietats del material i del sector surer.

Les alzines sureres (*Quercus suber*) són molt abundants a països mediterranis que han desenvolupat la indústria de l'extracció de suro a la realització de taps per els vins i els caves. El suro esmicolat pot esdevenir un subproducte d'aquesta indústria i és una oportunitat pel reciclatge. La naturalesa biològica del suro facilita la bioacumulació d'aquests metalls pesants i és una oportunitat per estudiar-lo com a biosorbent de baix cost.

A la bibliografia s'ha pogut comprovar que els estudis en discontinu (o batch) donen bons resultats per la biosorció de suro (2), (3) i en aquest treball es vol comprovar si les relacions es mantenen quan es treballa en columna (en continu). Aquests treballs en batch són molt útils per la determinació de les condicions de treball com el pH o la temperatura.

L'objectiu d'aquest estudi és la biosorció de metalls pesants usant el suro granulat en una columna d'absorció, tant la realització de les corbes cinètiques com les isotermes

per diferents concentracions inicials. Gràcies a aquestes gràfiques es podrà avaluar el volum tractable de solució per a cada metall.

S'ha investigat la viabilitat del suro granulat en l'absorció de metalls pesants (en solució aquosa) en una columna de llit fix. Els experiments han anat enfocats a estudiar l'eficàcia del procés pels diferents metalls (Cr, Cd, Cu i Pb) i l'efecte de la concentració inicial (per el Pb). S'han obtingut els perfils de *breakthrough*. També s'ha estudiat la competència que existeix quan es troben junts a la mateixa solució aquosa.

S'han trobat unes eficiències molt altes (60-95%) però no s'ha pogut demostrar quin és el volum tractable degut a la mida reduïda de la columna. S'ha determinat quin és el metall més ràpid en ser absorbit, i quant triga cada metall en saturar la columna.

RESUMEN:

Los metales pesados son un contaminante muy peligroso debido, en gran parte, a su bioacumulación y entrada en la cadena trófica, para lo que aún no se ha encontrado una remediación aceptada. Por tanto, la solución parece ser evitar que éstos lleguen a los ecosistemas. Los métodos más comunes para tratar el agua contaminada de metales pesados es su precipitación como hidróxidos o sulfitos (1), este tratamiento no va a durar mucho tiempo porque la regulación es cada vez más estricta y este tratamiento no previene la descarga final de agua contaminada. Cada vez más, se están estudiando sistemas de biosorción debido a sus ventajas económicas, ecológicas y tecnológicas.

En este trabajo, se realiza una investigación bibliográfica en dos áreas específicas: tratamiento del agua y recuperación de un subproducto.

Primeramente, se presentan los aspectos relacionados con el tratamiento de las aguas como las reglas que rigen, los contaminantes y su toxicidad y los diferentes tratamientos que se utilizan, así como una comparación entre ellos.

Por otro lado, se han estudiado temas relacionados con nuestro biosorbente: el corcho. Para ello se ha estudiado el impacto ambiental y las iniciativas que existen para su recuperación, a partir de una introducción sobre las propiedades del material y del sector del corcho.

Los alcornoques (*Quercus suber*) son muy abundantes en los países mediterráneos que han desarrollado la industria de extracción para los tapones de corcho para vino y cava. El corcho desmenuzado puede convertirse en un subproducto de esta industria y es una posibilidad para el reciclaje. La naturaleza biológica de corcho hace de la

bioacumulación de estos metales pesados una oportunidad para estudiarlo como un biosorbente de bajo coste.

En la bibliografía se ha podido determinar que los estudios en discontinuo (o batch) dan buenos resultados para la biosorción del corcho (2), (3) y en este trabajo queremos comprobar si las relaciones se mantienen cuando se trabaja en columna (en continuo). Estos trabajos en batch son muy útiles para la determinación de las condiciones tales como pH o temperatura de trabajo.

El objetivo de este estudio es la evaluación de la biosorción de metales utilizando corcho granulado en una columna de absorción de cama fija. Para ello se determinan las curvas cinéticas y las isothermas con las concentraciones iniciales diferentes. Gracias a estos gráficos, se podrá evaluar el volumen tratable de solución para cada metal.

Los experimentos se han enfocado en el estudio de la eficacia del proceso por varios metales (Cr, Cd, Cu y Pb) y el efecto de la concentración inicial (para el Pb). Han sido obtenidos los perfiles de avance *breakthrough*.

También se ha estudiado la competencia que existe cuando están juntos en la misma solución acuosa. Se ha encontrado una eficacia muy alta (60-95%). Aun así, no se ha demostrado cual es volumen tratable debido al pequeño tamaño de la columna. Se ha determinado el metal más rápido para ser absorbido y cuando tarda cada metal en saturar la columna.

ABSTRACT:

It is known that heavy metals are a dangerous substance due to their bioaccumulation and their entry on the food chain. The recovery of this substance from waste stream has not received a great attention until now. Different treating processes had been studied, however they never achieved a relevant acceptance within the scientific community. Therefore, avoiding this contaminated waste waters from entering the ecosystem seems to be the only apparent solution. The most common method for treating waste waters polluted with heavy metals is their chemical precipitation as hydroxides or sulphites (1). It will not take long before this method disappears, the cause being it's the increasing regulation and its by-products. The amount of studies aiming to investigate biosorption systems has increased in the recent years due to their economic, ecological, and technological advantages.

In this study, bibliographic research has been carried out in two different ways: Water treatment and by-product recuperation of cork.

Firstly, in order to study what concerns water treatment; the regulation, the different pollutants and their toxicity have been studied, as well as the water treatments nowadays used to compare them.

Secondly, our biosorbent has been investigated, an introduction of the properties of the material, the environmental impact of its extraction and business. Different initiatives that are trying to recover or recirculate this material have also been looked at.

The cork oak (*Quercus suber*) is of great abundance Mediterranean countries in which they have developed an extraction industry for manufacturing stoppers for the wine and cava. The granulated cork can become a by-product of this industry and there is a chance it can be recycled. The biologic nature of this material eases the bioaccumulation of the heavy metals and there is an opportunity to study it as a low-cost biosorbent.

On the precedents, it can be seen that the batch studies give good results to the cork biosorption (2), (3). The aim of this study is to check if the relations and kinetics are supported on the column study. This batch studies are very useful in order to determine the optimum working conditions such as pH or temperature. On this study, the kinetic and isotherm curves are investigated to evaluate the treatable volume of each metal.

The aim of this study was to investigate the feasibility of using granulated cork when adsorbing metals in a fixed-bed column. In order to do this the study is focused on the efficiency of the process for different metals (Cr, Cd, Cu and Pb), for different initial concentrations (only Pb) and how metals competed against one another. Breakthrough curves were obtained as a result of the laboratory experiment.

High efficiencies were found but the treatable volume couldn't be determined due to the reduced size of the column. Nevertheless, the faster metal has been determined as well as the time it takes for the column to be saturated.

1. Antecedents

1 ANTECEDENTS

A l'apartat d'antecedents farem una relació de dos grans temes, la contaminació de les aigües i la gestió dels residus/subproductes. La interrelació d'aquests apartats és la part més holística d'aquest treball.

1.1 CONTAMINACIÓ DE LES AIGÜES:

Si descomptem l' aigua salada, l'aigua en estat sòlid perpetu i l' aigua que es troba a una profunditat massa gran com per ser abastada, l'aigua que queda disponible es menys de 1% del aigua total del planeta.

Fruit del problema global, que és l'esgotament del cicle de l'aigua i la seva contaminació o baixada de la qualitat, veiem en aquest punt un gran problema dins l'entorn mundial. Nosaltres en concret, estudiarem la contaminació de metalls pesants en aquestes aigües.

*“L'aigua, pels seus valors ecològics i socials, és més que un recurs, és un patrimoni natural imprescindible que cal preservar.” **Directiva Marc de l'Aigua***

1.1.1 Normativa

La normativa més important és la Directiva Europea 2000/60/CE coneguda com a Directiva Marc de l'Aigua.

1.1.1.1 Europea

Al final del 2000 la Comissió i el Parlament europeus van aprovar i publicar la Directiva Marc de l'aigua (2000/60/CE) (DOCE, 2000) transposada a l'ordenament jurídic estatal, el text refós de la Llei d'aigües 1/2001 de 20 de juliol, per l'article 129 de la Llei 62/2003 de 30 de desembre, de mesures fiscals, administratives i de l'ordre social (BOE núm. 313, de 31 de desembre de 2003).

Aquesta normativa europea intenta donar un marc d'actuació comuna sobre la gestió de l'aigua a tots els estats membres de la Unió Europea. L'aigua deixa de ser vista exclusivament com a recurs, i es considera un element bàsic dels ecosistemes hídrics i una part fonamental per al sosteniment d'una bona qualitat ambiental que, alhora, garanteix el recurs. En aquesta normativa els aspectes biològics, i també els

hidromorfològics, prenen rellevància en la diagnosi integrada de la qualitat, juntament amb els ja tradicionalment usats indicadors fisicoquímics i substàncies prioritàries o contaminants tòxics i persistents (alguns de nova inclusió). La Directiva proposa la regulació de l'ús de l'aigua i dels espais associats a partir de la capacitat que aquests tenen de suportar tipus diferents de pressions i impactes. D'aquesta manera, es pretén promoure i garantir l'explotació i l'ús del medi de manera responsable, racional i sostenible.

La Directiva integra en un mateix àmbit de gestió (el districte de conca fluvial o la demarcació hidrogràfica) les aigües subterrànies, les aigües superficials epicontinental i les aigües costaneres que estan influenciades per les aigües continentals d'aquest districte. La implantació correcta dels conceptes i les disposicions establertes per la Directiva esdevenen un organigrama d'actuacions complex per aconseguir les eines necessàries i els criteris adients per a la nova gestió de l'aigua, basada en conceptes de sostenibilitat tant des del punt de vista ambiental, com econòmic, el manteniment dels recursos hídrics, i la plena transparència i participació ciutadana en els futurs plans i programes de gestió.

En l'àmbit comunitari s'adopten mesures específiques contra la contaminació de les aigües per a determinades substàncies que representen un risc significatiu per al medi aquàtic o a través d'aquest, inclosos els riscos d'aquesta naturalesa per a les aigües utilitzades per captar aigua potable, amb l'establiment de la Directiva 2000/60/CE, de 23 d'octubre de 2000, marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües.

Aquestes mesures tenen com a objectiu (1) la reducció progressiva dels abocaments, les emissions i les pèrdues i, (2) en el cas de les substàncies perilloses prioritàries, la interrupció o la supressió gradual amb l'objectiu final d'aconseguir concentracions en el medi aquàtic properes als valors bàsics pel que fa a les substàncies d'origen natural i pròximes a zero pel que fa a les substàncies sintètiques artificials. En el cas de les substàncies d'origen natural, com el cadmi o el mercuri, no és possible eliminar-los plenament del medi ambient i s'ha de considerar uns nivells ambientals de referència o de base (*background*).

Sobre aquesta base, la Comissió Europea ha desenvolupat un sistema combinat de fixació de prioritats basat en mesures i models anomenat COMMPS (*Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting*) i ha establert una llista de substàncies prioritàries perquè es puguin aplicar de manera oportuna i continuada controls comunitaris sobre les substàncies perilloses. En aquesta llista -aprovada per la Decisió núm. 2455/2001/CE- hi són el cadmi, el mercuri, l'hexaclorobenzè, el pentaclorobenzè, els hidrocarburs aromàtics policíclics i l'endosulfan entre d'altres.

1.1.1.2 Estatal

La Directiva Marc de l'aigua europea (2000/60/CE) s'ha transposat a la normativa estatal mitjançant la modificació de Llei 46/1999, i el text refós de la Llei d'aigües 1/2001, de 20 de juliol, per l'article 129 de la Llei 62/2003, de 30 de desembre, de mesures fiscals, administratives i de l'ordre social (BOE núm. 313, de 31 de desembre de 2003). El concepte d'estat ecològic, que és introduït pel text normatiu de la Directiva Marc de l'aigua, sorgeix com a element clau de mesura per a l'anàlisi de la qualitat dels sistemes aquàtics i la seva gestió, on s'integra una visió de l'estat de salut (una expressió de l'estructura i funcionament dels ecosistemes).

A grans trets es pot afirmar que la regulació dels abocaments a les aigües continentals (superficials i subterrànies) i al domini públic hidràulic es troba continguda a la legislació d'aigües, concretament al text refós de la Llei d'aigües, aprovat per Reial decret legislatiu 1/2001, de 20 de juliol, i al Reglament del domini públic hidràulic, aprovat per Reial decret 849/1986, d'11 d'abril. L'Administració competent per atorgar els títols habilitant per dur a terme els abocaments és, en principi, l'Administració hidràulica. Les altres tipologies tenen la seva llei concreta de defensa de les aigües marines o dels sòls per exemple.

La legislació en matèria de Prevenció i Control Integrats de la Contaminació complementa la legislació anterior. A l'actualitat aquesta normativa està constituïda per la Llei 16/2002, d'1 de juliol, de prevenció i control integrats de la contaminació, que és la norma estatal bàsica, i per la Llei 20/2009, de 4 de desembre, de prevenció i control ambiental de les activitats de Catalunya. Aquestes normes preveuen la integració dels diferents tipus d'autoritzacions i permisos sectorials en matèria de medi ambient necessàries per al desenvolupament d'una sèrie d'activitats en un únic títol administratiu atorgat per l'Administració ambiental (autonòmica o local) segons els casos. Aquest únic títol integra les condicions i requisits necessaris per a la protecció dels diferents vectors ambientals (atmosfera, aigua, sòl). Les determinacions sectorials són integrades mitjançant l'emissió d'informes de les corresponents administracions ambientals competents.

En l'àmbit estatal, el Reial decret 927/1988, pel qual s'aprova el Reglament de l'Administració pública de l'aigua i la planificació hidrològica, transposició de la Directiva 75/440/CEE, estableix la qualitat exigida a les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable. Per a les aigües destinades al consum humà s'estableixen en l'àmbit comunitari normes de qualitat bàsiques en la Directiva 98/83/CE, de 3 de novembre, transposada al nostre ordenament jurídic mitjançant el Reial decret 140/2003, de 7 de febrer. Els valors paramètrics s'han fixat sobre la base

dels coneixements científics disponibles, seguint la metodologia de l'avaluació de riscos i perquè les aigües de consum humà es puguin consumir durant tota la vida amb seguretat garantint, per tant, un nivell elevat de protecció de la salut de la població.

1.1.1.3 Autonòmica

Aquest concepte apareix a la legislació catalana sobre aigua (Llei 6/1999), i al text refós de la legislació en matèria d'aigües de Catalunya (Decret legislatiu 3/2003, de 4 de novembre).

Pel que fa als abocaments de les aigües, la legislació vigent en matèria d'aigües, costes i ports, fa diferència entre els següents tipus d'abocaments en funció de quin sigui el medi receptor:

- a) Abocaments a les aigües continentals (superficials i subterrànies) i al domini públic hidràulic.
- b) Abocaments a les aigües marines i al domini públic marítimo-terrestre:
- c) Abocaments a terra.
- d) Abocaments a les instal·lacions dels sistemes públics de sanejament.
- e) Abocaments a xarxes de clavegueram no connectades a EDAR: abocaments indirectes.

Aquesta diferenciació, té transcendència pel què fa a la determinació de la normativa aplicable i de l'Administració competent per atorgar els corresponents títols habilitants.

1.1.2 Contaminants

Trobem diferents contaminants importants de caràcter metàl·lic o assimilats.

1.1.2.1 Metalls Pesants

Definició

Els metalls pesants són un grup d'elements químics altament tòxics i no biodegradables, amb un pes específic d'aproximadament 5.0 g/cm^3 , el qual es cinc vegades més gran que l'aigua. Aquest fet provoca que la seva bioacumulació en organismes vius o sediments provoqui greus impactes. Són en la seva majoria tòxics i carcinògens en diferents concentracions.

Trobem dos grups de metalls pesants. Oligoelements (necessaris per la vida en petites quantitats però tòxic en altes. Disponibles en comestibles, vitamines comercialitzades, altres usos radiològics. Ex: Gal·li, Plom, Arsènic, Bor, Crom o Zinc), i els restants (altament tòxics. Ex: Plom, Cadmi, Mercuri, Coure)

Són aquells metalls amb una massa atòmica entre 63,5 i 200,6 i densitat relativa superior a 5.0 (4)

La toxicitat dels metalls pesants es dona fins i tot a concentracions baixes d'entre 1.0 – 10 mg/L, classificats segons la Taula 1.1 (5).

Taula 1.1: Classificació dels metalls pesants en base a la seva toxicitat. Adaptació de (5)

Metall pesant	Toxicitat
Fe, Mo, Mn	Baixa
Zn, Ni, Cu, V, Co, W, Cr	Moderada
As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb, U	Alta

Origen

El seu origen natural és de caràcter mineralògic. Es troben de forma natural a l'escorça terrestre. Però pel seu ús antropogènic, la proporció en què s'alliberen al medi i la posterior dispersió són superiors a les que es produïrien a través dels seus cicles geològics i biològics naturals, per això s'han convertit en contaminants ambientals. (6)

En l'aire el trobem a causa de la combustió de combustibles fòssils sòlids o líquids que els alliberen en forma de cendres, vapors i fum.

El seu origen a les aigües residuals ve donat per les indústries com les metal·lúrgiques, mineres, adoberies, fabricants de bateries, de paper, de fertilitzants i de pesticides, etc. (7)

Toxicitat

Zinc

És un element traça (oligoelement) que és essencial per la vida humana. És un regulador de molts processos bioquímics i funcions fisiològiques dels teixits vius. Tot i així, una quantitat excessiva pot provocar problemes de salut com rampes d'estómac, irritació de la pell, vòmits, nàusees i anèmia. (8)

Coure

És un element que fa un treball essencial en el metabolisme animal. Però, una ingesta massiva dona resultats tòxics com vòmits, rampes, convulsions o fins i tot, la mort. (9) IARC Grup 3 en alguna de les formes.

Níquel

Quan el níquel supera el seu límit crític pot portar diversos problemes pulmonars i renals així com dolors gastrointestinals, fibrosis pulmonar i dermatitis aguda a la pell. (10) A més a més de ser carcinogen en humans, segons la IARC pertany grup 2B com a metall però com a component de refinats i altres, grup 1.

Mercuri

És una neurotoxina que pot causar danys al sistema nerviós central. En grans quantitats deteriora la funció pulmonar i renal. També causar mal al pit i dispnea (11). Un exemple de contaminació amb mercuri és Minamata Bay a les costes de Japó on va haver més de 10.000 afectats pel consum de peix amb bioacumulació de metilmercuri d'un vessament (1950s – 1960s). (12) Segons la IARC, Grup 3.

A diferència de les altres formes químiques (mercuri elemental i sals de mercuri), el metilmercuri s'absorbeix amb molta facilitat per via digestiva i és eliminat amb dificultat, motiu pel qual acaba acumulant-se a l'organisme, principalment en el cervell, ronyons i fetge. Els altres danys ocasionats pel mercuri són principalment de tipus neurològic i renal i estan relacionats amb la forma química ingerida.

S'ha pogut observar que fills de dones que havien estat exposades a determinats nivells de metilmercuri durant l'embaràs, mostraven tot un seguit d'anormalitats, inclosos el retard en caminar o en la parla i una baixa puntuació en tests neurològics. Així mateix, infants exposats a dosis baixes de metilmercuri presentaven retards i dèficits en la capacitat d'aprenentatge. Els danys renals estan més associats a intoxicacions degudes a mercuri inorgànic, que també poden arribar a produir alteracions d'una altra índole, com estomatitis o dolor gingival. (13)

Cadmi

Esta classificat com a probablement carcinogen en humans. Una exposició crònica pot resultar en una fallida renal o fins i tot, la mort. (13)

El cadmi alliberat al medi es distribueix per sòls i aigües, d'on passa fàcilment als vegetals, una de les seves principals vies d'entrada a la cadena alimentària. En el medi aquàtic, organismes filtradors com els mol·luscs poden acumular-lo en quantitats importants i són, amb el peix, els principals responsables de la ingesta d'aquest contaminant pels humans. El cadmi, però, té una absorció intestinal baixa (5%). Un cop a l'interior de l'organisme, es fixa fàcilment als teixits i, unit a una proteïna específica, es pot acumular en el fetge o els ronyons i romandre-hi durant anys. Quan la ingesta sobrepassa la capacitat de fixació, una part del cadmi queda lliure i pot exercir una acció tòxica.

Els efectes d'intoxicació alimentària crònica per cadmi lliure són de tipus multisistèmic; el més evident és la nefropatia càdmica. També són habituals algunes osteopaties, que semblen estar relacionades amb alteracions del metabolisme del calci. Hi ha evidències de la inducció d'alguns tipus de càncer de l'aparell reproductor masculí o de pulmó, per això la IARC ha classificat el cadmi com a carcinogen del grup 1 per als humans. (13)

Plom

Causa danys al sistema nerviós i també pot danyar els ronyons, fetge, sistema reproductor, processos cel·lulars i les funcions cerebrals. Els símptomes són anèmies, insomni, mal de cap, mareigs, irritabilitat, esgotament muscular, al·lucinacions i fallides renals. (14)

Les vies d'eliminació són la femta (per al plom que no ha estat absorbit a nivell intestinal) i l'orina (quan ja ha passat a l'interior de l'organisme). A l'interior de l'organisme el plom es distribueix per la sang i la resta de teixits, i es pot acumular en ossos, dents i òrgans tous. Es comporta com un tòxic multisistèmic, que actua

bàsicament inhibint els sistemes enzimàtics cel·lulars i provocant alteracions de diversa índole.

Alguns dels seus efectes es manifesten com a alteracions digestives (còlic saturní sense diarrea, dolor abdominal intens i difús, vòmits, constipació); alteracions hematològiques (anèmia saturnina, puntejat basòfil i alteració de proteïnes); alteracions del sistema nerviós central (cefalea, insomni, alteracions del caràcter, convulsions); alteracions del sistema nerviós perifèric (alteracions motores, paràlisis antebraquials, paràlisi bilateral); alteracions renals (nefropaties, gota saturnina); alteracions endocrines (infertilitat, alteracions del metabolisme del cortisol i del sistema reproductor).

D'altra banda, tot i haver-hi evidències suficients per considerar el plom com a agent cancerigen en animals, encara falta informació sobre el seu potencial carcinogen en humans. Per contra, sí que es pot afirmar que el plom pot actuar com a agent mutagènic (13). Per això és del grup 2A, 2B o 3 depenent de la forma en què es troben. Segons la IARC.

Crom

El trobem al medi aquàtic en dos estats, Cr(III) i Cr(VI). En general, el crom Cr(VI) és més tòxic que el Cr(III). Cr(VI) afecta a la fisiologia humana, s'acumula a la cadena tròfica i causa problemes greus de salut des d'irritació de la pell fins a carcinoma de pulmons. (15) Grup 3 com a metall o Cr (III), grup 1 com Cr(VI) segons la IARC.

1.1.2.2 Altres contaminants

Arsènic

Al marge de la inhalació de fum del tabac, la via principal d'exposició és l'alimentària. La seva toxicitat depèn de la forma química en què es trobi: inorgànica (molt tòxica), o orgànica (molt més fàcil d'eliminar i amb un grau de toxicitat notablement inferior). Els efectes d'una intoxicació de tipus alimentari (sempre crònica) comprenen, entre d'altres, nàusees, diarrees, neuropatia perifèrica, astènia, debilitat muscular, anèmia, alteracions dermatològiques, lesions vasculars i arítmies. L'exposició crònica a l'arsènic inorgànic pot incrementar el risc de desenvolupar càncer de pulmó, de pell, de bufeta de l'orina, de fetge, de ronyó o de pròstata. Per aquest motiu, la IARC el cataloga com a carcinogen del grup 1 en humans. (6)

1.1.3 Tractaments

Els tractaments convencionals per a la descontaminació de metalls pesants en efluents industrials són la precipitació química, l'intercanvi iònic, sistemes de membrana per exemple d'osmosi inversa i l'electrodiàlisi, l'extracció amb dissolvents, l'adsorció amb carbó actiu i la coagulació-floculació. (7) Tots aquests tractaments tenen alts rendiments i són útils per a concentracions elevades de metall, però també tenen grans costos i, per tant, s'ha vist necessari el desenvolupament de noves tecnologies d'eliminació. Una d'aquestes tecnologies és la biosorció, que es basa en la utilització de biosorbents de baix cost, que poden ser biomassa de microorganismes o residus de processos agrícoles o industrials. Un altre avantatge d'aquests biosorbents és la seva fàcil i ràpida regeneració per a la seva posterior reutilització, minimitzant així els residus. (7)

Cadascun dels tractaments funciona millor a un rang de concentracions concret com veiem a la Figura 1.1.

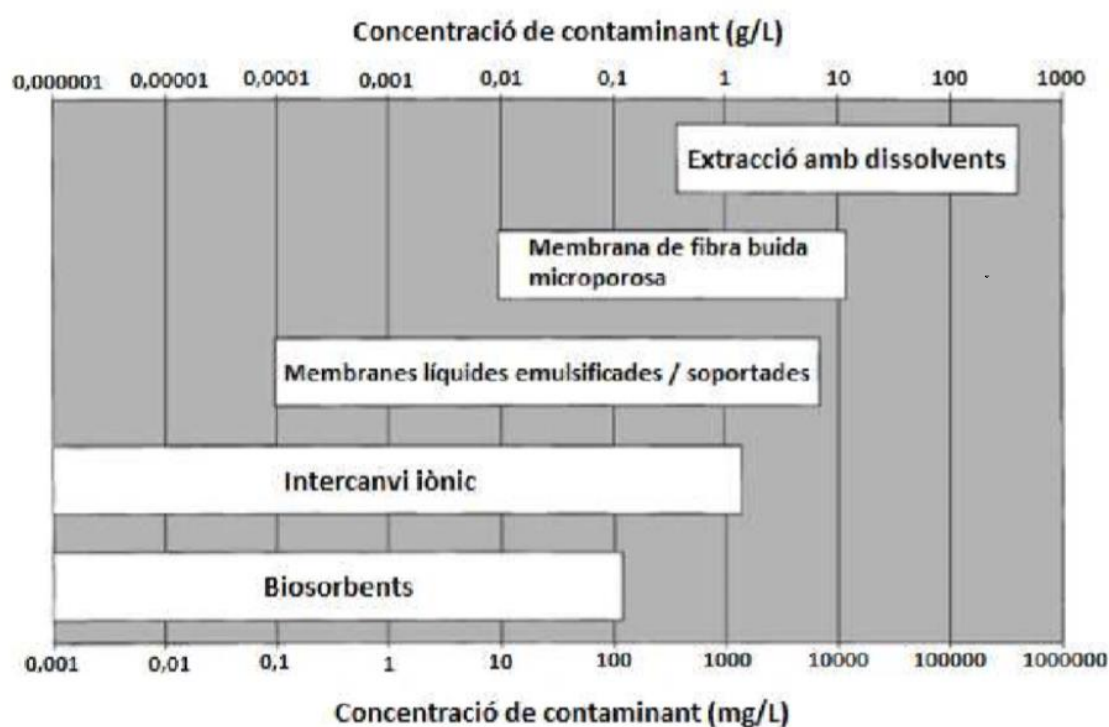


Figura 1.1: Rang de concentracions òptimes per a diferents tecnologies de separació. Font (16)

1.1.3.1 Precipitació química

La precipitació química és un procés efectiu i el més estès a la indústria (17) a causa de la seva simplicitat i el seu cost no gaire elevat. En aquest procés els reactius

químics afegits al medi reaccionen amb els metalls pesants presents per crear compostos insolubles que precipiten. Aquests es podran separar posteriorment de l'aigua mitjançant sedimentació o filtració. L'aigua és aleshores decantada, si pot ser, i reutilitzada. Els mètodes més habituals de precipitació química son: (1) Precipitació amb Hidròxid i (2) Precipitació amb Sulfur.

1.1.3.2 Intercanvi iònic

Aquest mètode ens proporciona certs avantatges, com una gran capacitat de tractament, eficiència en l'extracció i una cinètica ràpida. (18) Per realitzar aquestes pràctiques s'utilitzen resines d'intercanvi catiònic en equips com el de la Figura 1.2 ja siguin sintètiques o naturals, les quals tenen la capacitat d'intercanviar els seus cations pels metalls presents a l'aigua. Les resines més habituals són aquelles que contenen grups d'àcid sulfònic o àcid carboxílic. L'intercanvi dependrà del pH, la temperatura, la concentració inicial i el temps de contacte. (19)



Figura 1.2: Màquina d'intercanvi catiònic (116)

1.1.3.3 Filtració amb membranes

És un mètode que es comença a utilitzar actualment perquè mostra una alta extracció dels metalls, és fàcil d'operar i estalvia espai. Els processos amb membrana més rellevants són:

- Ultrafiltració, Osmosi inversa, Nanofiltració, Electrodiàlisi

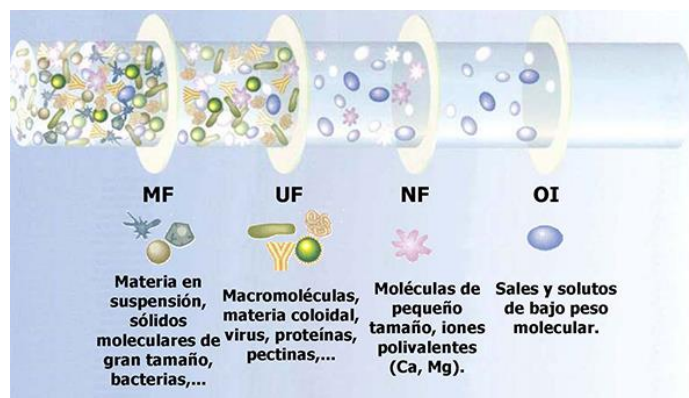


Figura 1.3: Diferents usos de les membranes (20)

Les diferències entre aquestes membranes, entre d'altres és la seva capacitat filtradora de diferents matèries com veiem a la Figura 1.3 (20).

1.1.3.4 Coagulació /floculació

La coagulació consisteix en la desestabilització dels col·loides mitjançant la neutralització de les forces que els mantenen units. Aquesta operació es pot realitzar amb diversos coagulants, tals com l'alumini, l'àcid ferrós o el clorur de ferro. Per tal d'aconseguir eliminar partícules solubles i insolubles cal afegir certs additius.

El pH de la solució determinarà els ions que millor s'eliminen. Ens ho demostren els diferents estudis concrets. La floculació d'altra banda és la formació per part dels polímers de ponts entre els flocs i la unió entre partícules en llargues aglomeracions o grumolls com veiem a la Figura 1.4 (21). En aquest punt les partícules,

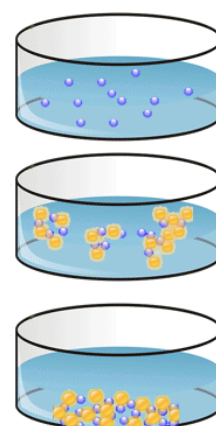


Figura 1.4: Mecanisme de Coagulació / Floculació (21)

ja més grans, es poden eliminar mitjançant filtració. Normalment aquesta tècnica no aconsegueix eliminar completament tots els metalls, sinó que s'haurà d'acompanyar d'altres tècniques.

1.1.3.5 Flotació

Habitualment s'ha utilitzat per separar metalls del líquid mitjançant la seva unió amb bombolles. Els més comuns són la flotació d'aire dissolt, la flotació amb ions i la flotació per precipitació. La DAF (Flotació d'Aire Dissolt) és la unió entre les partícules en suspensió i les microbombolles, creant grumolls menys densos que l'aigua i pujant a la superfície. (22)

D'altra banda la flotació amb ions és l'eliminació dels ions metàl·lics a partir de surfactants o tensioactius que redueixen la tensió superficial i la posterior inoculació de bombolles d'aire per formar unitats insolubles. (23) Finalment, la precipitació per flotació es basa en la formació de precipitat i la seva eliminació amb bombolles. Depenent de la concentració de metalls, la precipitació es pot fer amb la formació d'un hidròxid de metall o en forma de sal amb un anió específic. (24)

1.1.3.6 Mètodes electroquímics

Es tracta de atreure els ions metàl·lics en estat aquós amb un càtode i un ànode. Aquest mètode a més ens permet recuperar els metalls en un estat elemental. L'inconvenient és que comporten un alt cost per comprar i implantar la maquinària necessària i un cost alt en electricitat, per tant no han sigut extensos. Però a causa d'intenses regulacions sobre l'abocament d'aigües, aquest sistema ha començat

revifar en els últims vint anys (25). Trobem diferents mètodes, com són la electrocoagulació, la electroflotació o la electrodeposició.

A continuació s'exposen les avantatges i desavantatges de cada mètode en conjunt a la Taula 1.2. (5)

Taula 1.2: Avantatges i inconvenients de cada mètode. Adaptat de (5)

Mètode	Avantatges	Desavantatges
Precipitació Química	Simple Econòmica Extracció majoritària de metall	Gran producció de llots Problemes de disposició Final
Coagulació Química	Assentament dels llots Deshidratació	Alt cost Alta consum de productes Químics
Intercanvi iònic	Alta regeneració de materials Selecció de Metalls	Alt cost Menor nombre de ions de metall extrets
Mètodes Electromecànics	Selecció de metalls No consum de químics S'assoleixen metalls purs	Alt cost inicial Cost de Manteniment Solució pH inicial i la densitat corrent
Adsorció amb carbó actiu	La majoria de metalls es poden eliminar Alta eficiència (>99%)	Cost de activar el carbó es alt No hi ha regeneració La eficiència depèn del adsorbent
Adsorció amb Zeolita	Menor producció de Residu Sòlid.	Baixa eficiència
Processos de membrana i ultrafiltració	Menor consum químic Alta eficiència (> 95% for metalls únics)	Alta cost inicial Baix rang de cabal Extracció (%) disminueix amb la presencia d' altres metalls.

1.1.4 Tècnica del nostre estudi: L'Adsorció

Recentment s'ha reconegut aquesta pràctica com un mètode efectiu i econòmic per tractar aigües contaminades amb metalls pesants. A més d'un tractament de qualitat, aquest mètode ens aporta flexibilitat al disseny i a la pràctica. D'altre banda, els materials utilitzats com adsorbents tenen un cost mínim o inexistent i en alguns casos l'adsorció es reversible, de manera que es poden reutilitzar. Alguns d'aquests estan considerats biomaterials i d'altres biomassa, depenent del tractament que se'ls hi realitza. També és considerat un procés força ràpid, ja que des de 15 minuts fins a 2 hores podem extreure molts contaminants. (26)

Carbó actiu

La seva utilitat deriva de la gran superfície específica que posseeix. S'usa en forma de pols negra com la que veiem a la Figura 1.5 (27). Per tal d'estalviar costos, s'hi poden afegir additius com àcid algínic (28), àcid tànnic (29), magnesi (30) o surfactants (31).



Figura 1.5: Carbó actiu (27).

Nanotubs carboni

El seu funcionament és complex, però sembla derivar de l'atracció electrostàtica, la precipitació-sorció i la interacció entre els metalls i els grups funcionals dels nanotubs (32). Actualment els nivells d'adsorció són molt baixos amb aquest mètode, però podrien millorar en afegir HNO_3 , NaClO o KMnO_4 (33). Ha mostrat certa efectivitat amb Plom (34), Cadmi (35), Crom (36), Coure (37) i Níquel (38).

Low cost

Donat l'alt cost dels materials esmentats anteriorment s'han buscat altres materials mes assequibles com són les restes d'agricultura o materials com la caolinita o la montmoril·lonita. Dins d'aquest grup trobaríem alguns biosorbents però també els materials naturals inerts.

Biosorbents

Ens proporciona una alta efectivitat en la reducció de metalls pesants, especialment quan aquests es troben en medi aquós. Però també és un mètode amb un cost molt baix degut a l'ús de subproducte. Cal remarcar que aquesta metodologia aporta un valor afegit, i és que comporta la reducció de residus i la descontaminació d'espais naturals a un preu assequible. Se n'han fet molts estudis al respecte com veiem a la Taula 1.3 (39).

Taula 1.3: Relació dels biosorbents amb la seva capacitat d'adsorció (Q_{max}): Adaptació resum (39)

Biosorbent	Tractament	Metall pesant	Q_{max} (mg/g)	pH
Closca d'arròs	NaOH (40)	Cd	20.24	-
	Àcid Tartàric (41)	Pb	120.48	-
Serradures (<i>Cedrus deodar</i>) (42)	NaOH	Cd	73.62	+5
Serradures de Noguera (43)	Formaldehid i H_2SO_4	Ni	6.43	-
Closca de cacauet (44)	H_2SO_4	Pb	29.14	-
Restes de luca	Àcid Tioglicòlic	Cu (45)	90.9	-
		Zn (46)	83.3	-
Segó de Blat	H_2SO_4	Cu (47)	51.5	5
		Cd (48)	101	
Plançó de plàtan (49)·(50)·(51)	Formaldehid	Pb	91.74	3
Pols de suro (52)	NaCl	Cu	19.5	-
Fulles de Blat (53)	Àcid cítric	Cd	55.2	4.5
Azol·la filiculoides (54)	H i MgO_2	Pb	228	-
Alfals (55)	NaOH	Pb	89.9	-
Residus de Pastanaga (56)	H_2ClO	Cr	45.09	-
Bagàs de canya de sucre (57)	$NaHCO_3$	Cu	114	-
		Pb	196	-
		Cd	189	-
	$C_2H_8N_2$	Cu	139	-
		Pb	164	-
		Cd	189	-
		Cu	133	-
	$C_6H_{18}N_4$	Pb	313	-
		Cd	313	-
		Hg	154	--
Carbó de fibra de Coco (58)	H_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$	Ni	62.5	-
		Ca	93,38%	9
Plomes (59)	NaOH	Mg	72.55%	8,5
		Fe	97.13%	6
		Mn	95.66%	7

Es difícil concretar quines tècniques con mes eficients o viables ja que la bioadsorció esta encara en fase de investigació, com s'ha comentat abans, actualment els tractament químics imperen en la neteja d'aigües contaminades.

Els biomaterials presentats a la taula anterior estan seleccionats per aquells valors d'adsorció mes significatius. Tot i que també s'hi han inclòs puntualment, alguns bioadsorbent que poden tenir valors baixos, però que son un residu industrial molt comú i produït en grans quantitats.

Seguidament a la Taula 1.4 s'exposa per a cada metall pesant expressat anteriorment, quins seran els bioadsorbent mes pràctics.

Taula 1.4: Relació de Bioadsorbent més pràctics per a cada metall.

Bioadsorbent	Metall Adsorbit	Quantitat adsorbida (mg/g)
Carbó de Fibra de coco (58)	Mercuri (Hg)	159
Canya de sucre (57)	Cadmi (Cd)	313
<i>Azola Filiculioides</i> (54)	Plom (Pb)	228
Carbó de Fibra de coco (58)	Níquel (Ni)	62,5
Restes de Yuca (46)	Zinc (Zn)	83
Pastanaga (56)	Crom (Cr)	45,09
Restes Canya de Sucre (57)	Coure (Cu)	139

Podem veure com el carbó de fibra de coco te una alta eficiència tant en l'adsorció de mercuri com del Níquel.

Tot i que a la Taula 1.3, té un paper poc significatiu, en el nostre treball, estem investigant sobre el poder d'adsorció del Suro granulat. Cal considerar, a la hora d'escollir un adsorbent, que aquest tingui bona disponibilitat. De manera que un adsorbent amb valors relativament baixos, si es un subproducte de una indústria propera i que es produeixi diàriament, potser també podria ser viable.

Aquests mètodes no només estan pensats per l'eliminació de metalls pesants, sinó que també s'empren per la recuperació de metalls preciosos. S'empren materials que es poden regenerar i reutilitzar (60).

1.1.4.1 Mecanismes de Biosorció

Els mecanismes són variats i depenen del metall i del material sorbent de cada situació. En els biosorbents vegetals, el potencial bioadsortiu s'atribueix a les seves proteïnes, carbohidrats i components fenòlics que poden atrapar els ions eliminant-los de la dissolució (61). D'altra banda, si els biosorbents són orgànics en general, l'eliminació de metalls s'atribueix a (1) grups amino i fosfats en els àcids nucleics, (2) grups amino, amido i carboxílics en les proteïnes, (3) hidroxils, carboxils i sulfats dels polisacàrids presents en algues marines, (4) els polisacàrids estructurals en fongs, així com (5) grups acetilamida en la quitina. (16)

Degut a la gran complexitat de l'estructura d'aquests sorbents, hi ha diversos mecanismes simultanis que poden actuar:

- **Intercanvi iònic:** causat per l'alt contingut de sals de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} a les seves estructures que s'intercanvien pels metalls. (16), (62)
- **Adsorció física:** Es basa en formes d'atracció electrostàtica o de Van der Waals. (generalment en el cas de la biomassa microbiana). (60)
- **Complexació:** causat per la formació de compostos complexes sobre la superfície del sorbent amb el metall, de manera que els grups lligands provenen del sorbent.
- **Altres:** com quimisorció i precipitació.

1.1.4.2 Metodologies de treball:

Hi ha dues grans metodologies al laboratori per estudiar l'adsorció d'un compost químic sobre un adsorbent: les experiències en discontinu (Batch) i en continu (columnes).

En continu cal controlar la velocitat de flux per obtenir el millor rendiment del sistema d'adsorció, així com l'alçada del llit o material adsorbent.

En canvi, les experiències en discontinu -Batch- consisteixen en la barreja i agitació de l'absorbent i mostra per tal d'assolir l'equilibri.

Nosaltres treballarem en continu per aconseguir la màxima extrapolació en situacions reals o a gran escala.

1.1.4.3 Paràmetres que influeixen en el procés d'adsorció

Els factors a tenir en consideració durant l'estudi de processos de biosorció són (i) la concentració inicial de l'ió metàl·lic, (ii) la temperatura, (iii) pH i (iv) la concentració de la biomassa en la dissolució.

Aksu et al. (63) demostra que la temperatura no influeix en els processos de bioadsorció en l'interval de 20-35°C. Per tant, podrem treballar a temperatura ambient del laboratori.

No obstant, el pH sembla ser el paràmetre més important en la bioadsorció, ja que afecta a la química de la dissolució metàl·lica, a l'activitat dels grups funcionals de la biomassa i la competència entre els ions metàl·lics (64), (65).

Degut a que la majoria de metalls pesants precipiten a $\text{pH} > 5,5$, es va contemplar inicialment que a valors de pH més elevats els metalls podrien acumular-se dins les cel·les de les parets del biosorbent i/o introduir-se per capil·laritat de manera intrafibril·lar dins aquestes parets, combinant-se així un mecanisme d'adsorció i microprecipitació. (66), (2)

Per tant, tots aquests factors s'han de tenir en compte en qualsevol aplicació de biomassa com a bioadsorbent.

1.2 RESIDUS I SUBPRODUCTES: EL CAS DEL SURO.

El repte més gran d'aquesta nova era tecnològica és la valorització dels residus com a subproductes. No només la reducció del residu sinó que tingui un impacte positiu al medi com és la reducció de la contaminació a les aigües a través del tractament que proposem.

Per caracteritzar correctament aquest material, hem d'entendre quin és el seu procés productiu, les seves característiques físico-químiques i els impactes que suposa la seva extracció. Veiem un breu resum d'aquesta anàlisi a continuació.

1.2.1 El Suro

Part exterior de l'escorça d'alguns arbres constituïda per un teixit molt lleuger (d'una densitat 0,240), porós i impermeable, que protegeix els troncs, les branques i les arrels grosses, i les cèl·lules del qual són impregnades de suberina, la qual li confereix la impermeabilitat.

El suro més espès i comunament més emprat és el de la surera, que té la propietat de formar una nova capa molt fina i homogènia després d'haver estat pelada o escorçada.

En l'aprofitament del suro hom distingeix dues fases diferenciades: la primera pela, en la qual hom obté el suro anomenat pelagrí, i les peles posteriors cada vegada que el seu gruix és d'uns 25 mil·límetres, cosa que té lloc entre 5 i 10 anys, segons la natura del sòl, la latitud i les condicions meteorològiques.

Després de la pela, el suro és apilat sota pressió, per tal de desguixar i aplanar les pannes; és deixat assecar, fins a perdre aigua (entre el 15 i el 20% del pes); és tractat en calent, amb aigua bullent o vapor, per tal de conferir-li una més gran elasticitat; és raspat mecànicament, per eliminar la capa superficial, dura i rugosa; i és sotmès a operacions d'acabat de les vores.

El suro, ultra les moltes aplicacions que té en forma d'aglomerat (aglomerat de suro), és molt emprat per a fer-ne taps, flotadors per als ormeigs de pesca, salvavides, plaques d'aïllants tèrmics o acústics, etc. (67)

1.2.1.1 Producció

El del suro és un sector estretament lligat al vi i al cava, dos dels productes estrella de la nostra economia i que més països han conquerit més enllà de les nostres fronteres. No se'ns ha de fer estrany, doncs, que Espanya –juntament amb Portugal, Itàlia i França- sigui un dels quatre països que concentren una major producció de taps de suro. Ara el seu principal repte és l'exportació.

Del total d'efectius mundials, com veiem a la Figura 1.6, un 70% es destina a la fabricació de taps de vi (amb una producció anual de 375.000 tones) enfront d'un 15% que es fa servir en el sector de la construcció, un 7% en la indústria automobilística i el 8% restant, per a altres usos.

En el cas dels taps de vi, a més, el 23% té el seu origen a Espanya, ja que, *“de fet, el nostre país, amb Portugal, Itàlia i França, encapçala la producció mundial de taps de suro, tot i que Portugal és, en realitat, el major fabricant a nivell global”*, afirma Manel Pretel, director de l'Institut Català del Suro.

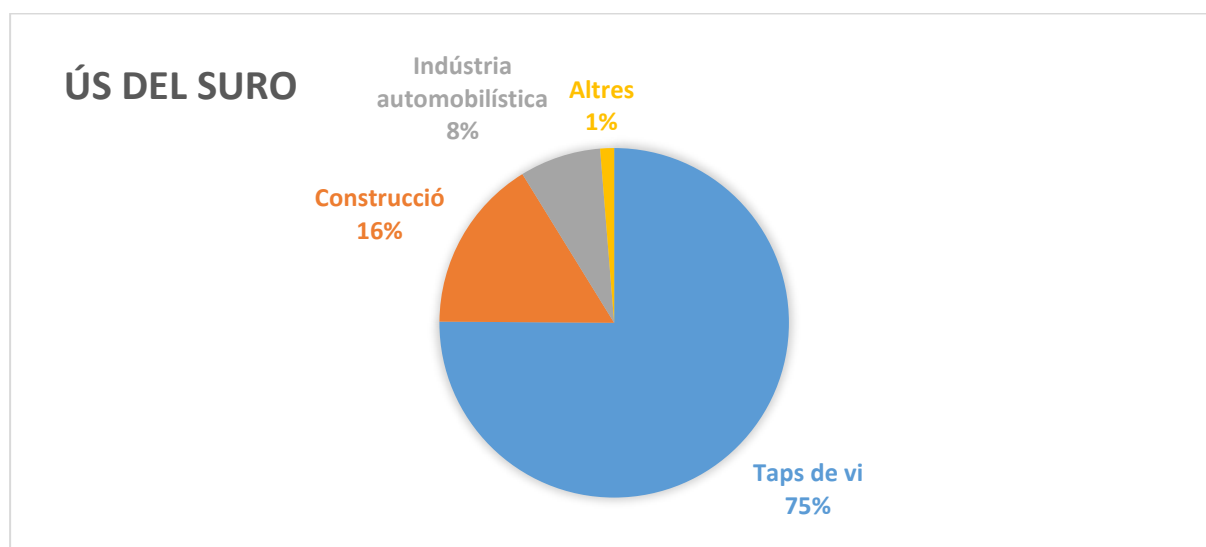


Figura 1.6: Distribució de l'ús del suro per sectors. Adaptat de (68)

Que la majoria de la producció de suro es faci servir per fabricar taps té una explicació ben senzilla: el suro reuneix unes qualitats úniques que el fan idoni a l'hora de rematar el procés d'envasat del vi, ja que aquest material destaca per la seva lleugeresa (el 88% del seu volum és aire), la seva elasticitat, la seva adherència, la seva impermeabilitat, el seu gran poder calorífic i com a aïllant tèrmic i per la seva manejabilitat, a més de pel seu baix contingut en aigua. (68). Veiem aquestes propietats resumides en la següent Taula 1.5 (69), (70), (71), (72).

Taula 1.5: Propietats del suro. Adaptat de: (69), (70), (71), (72)

Densitat	120-200 kg/m ³
Humitat	A 20°C i 65% d'humitat relativa, el suro té una humitat propera a 6% degut a la seva poca densitat i la quantitat de gasos continguts als porus.
Pes específic	Molt baix. Mitjana de 0,18 g/cm ³ amb un rang entre 0,12-0,24 g/cm ³
Impermeabilitat	Molt impermeable. Absorbeix menys de 18-20% de l'aigua. Això permet la conservació del material i la resistència a podrir-se
Flotabilitat	Molt alta. Té molt d'aire als porus.
Compressibilitat	Molt alta: Un tap de vi normal pots comprimir-se de 24 mm a 16 mm.
Flexibilitat i elasticitat	Límit d'elasticitat de 5 kg/cm ²
Resiliència	És resistent a l'elasticitat durant anys
Olor i sabor	Neutral. Gràcies a això es pot usar per envasar aliments i begudes
Conductivitat al calor (λ)	0,040-0,045 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusivitat termal (α)	1·10 ⁻⁷ -1,5·10 ⁻⁷ m ² /s
Inflamabilitat	Molt difícil d'entrar en ignició i molt poc combustible (necessita molt d'oxigen per cremar). Tot i així, la pols de suro es pot usar com a combustible en calderes.
Aïllament	Acústic: Molt absorbent per sons de mitjana i baixa freqüència. Percussió: Molt bon aïllant. Pot ser usat en terres laminats en construcció. Vibració: Molt bo Electric: Molt bo
Calor de combustió	Entre 6500-7000 kcal/kg (semblant al carbó vegetal)
Durabilitat	Molt alta, difícil d'alterar.
Oxidació	No s'oxida per aire o humitat
Mal·leabilitat	Molt fàcil de treballar, especialment després d'haver estat bullit.
Fricció	Molt resistent al moviment i fricció

L'activitat surera al nostre país es remunta fins a 150 anys enrere. Les primeres fàbriques sureres es van instal·lar a Catalunya i eren propietat d'empresaris britànics que, aleshores, eren els amos del comerç internacional en general. Al cap de poc, no obstant, la matèria primera dels boscos gironins fou escassa per a les necessitats del mercat, per això els primers industrials del suro van buscar noves àrees de producció, i així fou com el suro arribà a Andalusia i Extremadura a mitjans segle XI.

La indústria actualment es concentra en aquestes mateixes tres comunitats autònomes –i està formada per unes 150 empreses que donen feina a uns 2.000 treballadors, que en època d'extracció del suro ascendeixen a 3.000– però mentre que Andalusia i Extremadura s'han especialitzat en la preparació del suro, a Catalunya les

empreses han apostat preferentment per la fabricació i la comercialització de taps de suro per a vins tranquils i espumosos.

Un dels fets més peculiars del suro és que s'aprofita de forma integral. Després de l'extracció de les planxes de suro s'estabilitza, es bull, es separa, es perfora, es seleccionen els taps o diferents acabats (rentat, desinfecció, centrifugat, marcatge) a més del seu embalatge i transport. La seva pols s'aprofita per a fer combustible. El preu mitjà del tap de suro al tancament de 2012 a Europa era de 23€/kg per al natural, de 9€/kg en el cas de l'escumós i de 7€/kg en el de l'aglomerat.

Podríem dividir la cadena de producció del suro en 3 subsectors, el subsector forestal, l'industrial i les institucions regionals. Tots ells tenen un impacte ambiental diferent, depenent tant del mètode d'extracció com la gestió del medi que realitzen. Nascuts d'un origen diferent, les seves característiques han variat a diferent velocitat i seguint objectius diferents. (69). Dins aquests models hi ha diferències significatives en el mètode d'extracció del suro com podem veure resumidament a la Taula 1.6 (69), (73), (74), (75), (76), (77).

Taula 1.6: Trets diferencials entre els dos tipus d'explotació del suro. Adaptat de: (69), (73), (74), (75), (76), (77)

Característiques	Model Forestal	Model de silvicultura
Localització més representativa	Catalunya, França i Itàlia	Portugal "Montados", Sud d'Espanya "Dehesas"
Tipus d'explotació	Extensiva	Intensiva
Estructura del bosc	Més del 80% dels arbres són alzines sureres, altres espècies són pins, alzines, roures. Arbres de diferents edats a la mateixa àrea mesclats. Sistema heterogeni.	Tots els arbres són alzines sureres d'edat semblant. Sistema homogeni i organitzat.
Tipus de germinació	Regeneració natural. Només es realitza plantació quan hi ha un desastre natural com un incendi o una plaga.	Artificial. Els arbres es planten perquè la població no permet una regeneració natural.
Altres usos de l'explotació	Altres recursos forestals en petites quantitats: mel, llenya, arbustos per decoració, pinyes,..	Pastures del bestiar i camps per agricultura
Quantitat d'arbres per àrea	400 arbres/ha	50-150 arbres/ha
Període d'extracció	Cada 12-14 anys	Cada 9 anys
Primera extracció	35-40 anys	25 anys
Cork extret	150 kg·ha ⁻¹ ·any ⁻¹	200 kg·ha ⁻¹ ·any ⁻¹

Distribució d'aquesta producció a Catalunya

Durant la segona meitat del segle XVIII, l'extracció del suro i la seva subsegüent transformació en diferents productes ha estat una activitat tradicional a Catalunya. Amb el temps, els petits tallers han esdevingut plantes industrials i agrupacions sureres en alguns casos. (78). Malgrat això, no s'ha estès per tot el territori i s'ha mantingut a la zona entre la Costa brava i els Pirineus catalans com veiem a la següent Figura 1.7 (69).

Al món hi ha actualment uns 2,5 milions d'hectàrees de suredes. Un 27% es troben al nostre país, on Andalusia, Extremadura i Catalunya, amb 350.000, 250.000 i 75.000 hectàrees, respectivament, són les zones amb major extensió –la resta d'Espanya es reparteix unes altres 50.000 hectàrees de producció-. (67)

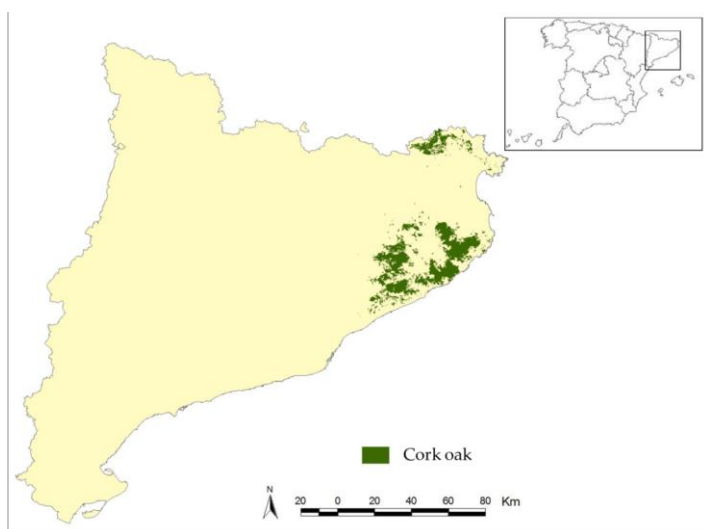


Figura 1.7: Distribució de l'alzina surera a Catalunya (69).

1.2.1.2 Aspectes ambientals i Reciclatge

Tot i que algunes fonts com l'Institut Català del Suro consideren que la petjada ecològica dels taps de suro és negativa (conservació dels boscos de sureda, ajuda a la prevenció d'incendis) s'hauria d'estudiar en profunditat si les exportacions a països llunyans està canviant aquesta projecció.

A més a més d'aquestes propietats s'està començant a usar el suro com un substitut d'alguns plàstics degut a la seva lleugeresa, permeabilitat, resistència, mal·leabilitat i la seva possibilitat de biodegradació.

Actualment el seu reciclatge es duu a terme com la matèria orgànica domèstica en el millor dels casos. Tot i que durant la fabricació de taps si que hi ha una redistribució

com a subproducte a les diferents empreses que el poden aprofitar en cascada, després del seu ús no torna al cicle de l'economia del sector.

Com experiències de reciclatge de suro a d'altres països trobem que hi ha algunes iniciatives de reciclat del suro a diversos països, a Alemanya des de fa alguns anys reutilitzen el suro reciclat com a producció d'aïllants de suro per a la construcció. Grups ecologistes i altres col·lectius ciutadans, recolzats per les autoritats de l'Estat d'Hamburg, van posar en marxa aquesta iniciativa amb una campanya de divulgació a les escoles de la regió sobre els valors ecològics del suro i la importància del reciclat. Van convocar un concurs i premis per tal d'estimular-ne la recollida. Més de 8.000 nens van participar en la campanya de recollida i van fer que els seus pares i familiars també hi participessin. En poc temps es van instal·lar sacs per a la recollida dels taps de suro usats a les escoles i a gairebé tots els supermercats de la regió. Del transport d'aquests sacs des dels punts de recollida fins als centres on es trituren els taps per produir granulat, se n'ocupen gratuïtament empreses de distribució a canvi del dret d'utilitzar la seva col·laboració en la campanya per a la seva pròpia publicitat. Finalment el suro es tritura en centres de discapacitats, que venen el granulat com aïllament per a la construcció. Aquesta experiència que va començar a l'Estat d'Hamburg ja s'ha estès per gairebé tot Alemanya i ja hi ha tres centres dedicats a la trituració dels taps, que donen feina a uns trenta discapacitats. A més a més, la campanya de reciclatge de taps està servint com un magnífic vincle de comunicació per sensibilitzar tota la societat alemanya, a través de la seva participació en el procés de reciclatge, sobre els valors ecològics de la sureda i el suro. El sector del suro ha de recolzar i estimular les iniciatives per al reciclatge dels taps usats arreu del món. Econòmicament, no és una activitat rendible però si més no, és una activitat que interessa a la societat i al sector del suro. (79)

1.2.2 Impacte ambiental del sector surer

Veiem a la tesis doctoral (69) l'avaluació ambiental del sector surer i la seva gestió. Usant metodologies com l'Anàlisi de Cicle de Vida, integració d'indicadors amb el mètode CML 2¹ o indicadors d'energia com la Demanda acumulada d'energia (CED). Les principals conclusions d'aquest treball són:

¹ Integració d'indicadors: Potencial d'esgotament de recursos abiòtics (ADP), Potencial d'escalfament global (GWP), Potencial d'acidificació (AP), Potencial d'eutrofització (EP), Potencial de destrucció de la capa d'ozó (ODP), Potencial de creació d'ozó fotoquímico (POCP), Potencial toxicitat humana (HTP), Potencial toxicitat terrestre (TEP), Potencial ecotoxicitat en aigües dolces (FAETP), Potencial ecotoxicitat en aigües marines (MAETP), Radiació radioactiva (RAD).

- Més del 70% del suro de reproducció que s'introdueix al sistema, esdevé un residu del sistema (subproducte per granulats).
- L'Etapa de fabricació és la que té major impacte 28-65% per totes les categories impacte; especialment pel picat del tap i la 2a bullida. El transport des del bosc també és un element clau: és preferible utilitzar matèries primeres locals.
- S'emeten 10.9 g de CO₂ per tap de suro natural produït.
- Hi ha diferències clares en els resultats per empreses, i l'empresa menys eficient pot generar 2 o 3 vegades més impacte que la més eficient.

El nostre suro és granulat i per aquest tipus, se n'extreu les següents conclusions:

- Indústria granulat-aglomerat és una solució per optimitzar la gran quantitat de subproductes ja que el procés genera molta quantitat de pols i només s'usa una petita part en procés de bullida. La trituració i la classificació són processos que contribueixen significativament impactes ambientals (+90%).
- S'emeten 0.77 t de CO₂ eq./t granulat.
- El transport de la matèria primera és un procés que afecta poc als resultats, però si aquest s'incrementés a llargues distàncies, seria més significatiu que tot el cicle productiu.

L'anàlisi ambiental complet dels productes de suro indica que l'etapa industrial té més pes que no pas la forestal.

- Globalment, quan transformem 1 tona de suro en productes es fixa 14.6 t de CO₂.
- Amb unes regles d'assignació d'impacte diferents, hauríem tingut una distribució d'impactes per productes diferents, però els mateixos resultats integrats, Algunes connexions entre subsistemes ja s'estan realitzant i d'altres són potencials (energètiques).

1.2.3 Iniciatives relacionades

1.2.3.1 Borsa de subproductes

La borsa de subproductes és una iniciativa de l'Agència de Residus de Catalunya que té per objectiu el reaprofitament dels subproductes d'una empresa inscrita per part d'una altra empresa del mateix sector o d'un de diferent. Cal que les empreses productores descriguin correctament el subproducte (tant el procés que la genera com la seva composició i la quantitat anual generada). L'empresa receptora també ha de

justificar el procés pel qual serà utilitzat, el seu consum i la matèria primera que queda substituïda. (80). Dins d'aquesta borsa podem trobar diferents classes de residus, des d'aigües de neteja fins a trossos de teixit tarats que es poden usar per reomplir cadires. S'ofereixen olis, sacs de ràfia o fins i tot serradures o restes de poda. (81) Hi ha la possibilitat d'oferir suro a la secció de fusta i biomassa però a dia d'avui no hi ha cap empresa que l'ofereixi.

1.2.3.2 Cork2cork

Des de l'empresa NH hotels, dins la seva política ambiental, han implantat un sistema de recollida dels taps de les ampolles de vi usades a tots els seus hotels per a la seva neteja i reutilització.

Aquesta iniciativa es porta conjuntament amb empresa de revestiments i producció de suro anomenada Amori. Actualment els resultats ja son palpables, el suro recuperat, quantificat en 1994 kg, s'ha transformat en 8000 m² de paviment alhora que s'utilitza alhora de fer reformes i construcció de nous hotels. D'altre banda, l'ús del suro ajuda a la insonorització d'habitacions i degut al seu potencial aïllant redueix la quantitat d'energia necessària per climatitzar les habitacions.

1.2.3.3 Simbiosi industrial

La empresa de sabates Birkenstock es un exemple real de com les empreses es poden aprofitar del beneficis econòmics que aquest material aporta. Aquesta empresa es caracteritza per crear unes plantilles a base de suro i làtex per tal de donar comoditat als seus productes.

2. Justificació i Objectius

2 JUSTIFICACIÓ

Actualment, la regulació de la contaminació en metalls pesants de l'aigua residual és cada cop més important i significativa, a causa de la seva mobilitat i la seva toxicitat. Per les empreses també ha sigut un problema per la seva precipitació, corrosió, pèrdua d'eficiència de processos i també per la legislació i la conscienciació de consumidors, usuaris i administracions.

Durant les últimes dècades, s'ha buscat cada cop més un sistema ràpid i econòmic per la neteja d'aquestes aigües. L'aplicació de la biosorció al tractament ambiental ha esdevingut una àrea de recerca significativa en els últims 10 anys.

En la recerca d'aquests nous mètodes ha sorgit una oportunitat de reaprofitament d'un subproducte produït en massa del qual no s'aprofita tant com es podria. Es tracta del suro, que per les seves propietats químiques i físiques esdevé un bon biosorbent per estudiar. Comparativament amb d'altres biomasses i biomaterials estudiats, veiem que resulta competitiu i interessant d'estudiar-ne la viabilitat.

Amb aquest treball volem observar la capacitat d'adsorció del suro sobre 4 metalls pesants pre-concentrant-los per la seva posterior valorització, en un mètode en continu.

Posteriorment es realitza a escala de laboratori experiments en continu -columna- utilitzant el suro com a adsorbent per l'eliminació de diferents metalls pesants d'efluents aquosos.

2.1 OBJECTIUS

Objectiu general: és investigar la viabilitat de l'ús del suro com a biosorbent de baix cost i sostenible per l'eliminació de metalls pesants d'efluents aquosos industrials en processos en continu o en columna.

Objectiu específic tècnic: Descobrir quin és el temps d'absorció òptim per a diferents condicions de flux, de quantitat de biomassa, de concentració de metalls, etc.

3. Metodologia

3 METODOLOGIA

3.1 REACTIUS:

- El bioadsorbent: Suro esmicolat de 0,5-1,0 mm de diàmetre, provinent de la empresa *Surochem*, concretament extret de *Quercus Suber*. Mostra S9 (2)
- Solució de Pb (II) 1000 ppm a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- Solució de Cd (II) 1000 ppm a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
- Solució de Cu (II) 1000 ppm a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Solució de Cr (III) 1000 ppm a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
- Dissolució de Pb (II) 0,18 mM (37,29 ppm), dissolució de Cd (II) 0,18 mM (20,23 ppm), dissolució de Cr (III) 0,18 mM (9,36 ppm) i dissolució de Cu (II) 0,18 mM (11,43 ppm) a partir de les dissolucions de 1000 ppm.
- Diferents solucions de Pb (II) a diferents concentracions (veure Taula 3.12) a partir de la solució de 1000 ppm.
- Àcid Nítric (0,1M) preparat a partir d'àcid nítric 65% per neteja del sistema de columna
- Àcid Nítric (1M) preparat a partir d'àcid nítric 65% per reajustar el pH
- Hidròxid de sodi (1M) preparat a partir d'hidròxid de sodi >98% per reajustar el pH
- Patró de control intern de Sc, Ga, Bi, In 1 ppm a partir de les respectives solucions stock de 1000 ppm.
- Patró intern de Cd, Cr, Cu, Pb 1 ppm a partir de les respectives solucions stock de 1000 ppm.
- Dissolució de neteja per l'ICP-MS (Rinse) HNO_3 al 2%. Aquesta solució també s'utilitza com a medi de dilució de patrons i mostres per la preparació a l'ICP-MS
- Aigua MilliQ²

² D'ara en endavant, l'anomenarem aigua. Tota l'aigua usada per a la preparació de dissolucions, neteja de columna i materials, humitejament del suro, etc. serà MilliQ.


3.2 MATERIAL:

- Material bàsic de laboratori.
- Micropipetes
 - o De 1-5 ml
 - o De 200-1000 μ l
 - o De 30-100 μ l
 - o Elèctrica de 20-200 μ l
 - o Elèctrica de 1000-5000 μ l
- Tubs de bomba peristàtica de Tygon (Thermo Fisher, Espanya): Vermells, Negres-Liles, grans bàsics i petits bàsics.
- Llana de vidre
- Paper de filtre i embuts
- Columnes de vidre: 10 ml de capacitat.

3.3 EQUIPS:

Les característiques dels equips usats es mostren en les taules següents: Taula 3.7, Taula 3.8, Taula 3.9 i Taula 3.10.

Taula 3.7: Descripció de l'equip: ICP-MS

<p>Nom de l'equip: ICP-MS</p> <p>Descripció: L'Espectrometria de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu és una tècnica d'anàlisi instrumental d'emissió atòmica que permet la detecció qualitativa i quantificació de la major part d'elements (metalls i alguns no-metalls) a concentracions que poden estar per sota de la part per bilió (10^{12}).</p>	 <p>Figura 3.8: Fotografia d'un ICP-MS (82)</p>
<p>Funcionament: Es basa en l'ús d'una torxa de plasma com un mètode per produir ions (ionització) que posteriorment són separats i detectats amb un espectròmetre de massa, en funció de la relació massa/càrrega dels ions generats. Aquest mètode té com avantatges l'alta rapidesa, la precisió i la sensibilitat respecte les tècniques d'espectroscòpia d'absorció atòmica. (83)</p>	
<p>Procés que s'hi desenvolupa: Anàlisi del contingut de metalls pesants en una mostra aquosa.</p>	
<p>Model: VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2</p>	<p>Laboratori: GTS³</p>
<p>Companyia i país: Thermo Scientifics, USA</p>	<p>ID: -</p>

³ Grup de Tècniques de Separació en Química. UAB


Taula 3.8: Descripció de l'equip: Bombes peristàltiques (dues)

<p>Nom de l'equip: Bombes peristàltiques</p> <p>Descripció: És una bomba peristàltica dissenyada específicament per al maneig de líquids de laboratori. La bomba peristàltica combina el control de la velocitat del microprocessador amb un motor d'alta torsió. Disposa d'un capçal resistent a productes químics, equipat amb 10 rodets d'acer inoxidable.</p>	 <p><i>Figura 3.9: Imatge d'una bomba peristàtica. (116)</i></p>
<p>Procés que s'hi desenvolupa: Bombeig d'una mostra aquosa des del recipient que la conté fins a un altre punt, en el nostre cas a una columna, podent controlar la velocitat (rpm) a la que aquesta es bombeja.</p>	
<p>Model: Minipuls 3 (4 canals) i una Minipuls 3 (8 canals)</p>	<p>Laboratori: GTS</p>
<p>Companyia i país: Gilson, Spain</p>	<p>ID: GTS 0002-03</p>

Taula 3.9: Descripció de l'equip: pH-metre

<p>Nom de l'equip: pH-metre</p> <p>Descripció: Equip de mesura que permet la determinació de la concentració d'ions d'hidrogen presents en dissolució. Aquest equip consta d'un elèctrode selectiu pels ions hidrogen i mesura la diferència de potencial a través d'una membrana de vidre que separa la dissolució de l'analit d'una dilució de referència amb una acidesa fixa.</p>	 <p><i>Figura 3.10: Fotografia d'un pH-metre (116)</i></p>
<p>Procés que s'hi desenvolupa: Control del manteniment del pH de les dissolucions òptim a 4.</p>	
<p>Model: MicropH 2001</p>	<p>Laboratori: GTS</p>
<p>Companyia i país: Crison, Spain</p>	<p>ID: GTS 0192</p>

Taula 3.10: Descripció de l'equip: Balança

<p>Nom de l'equip: Balança</p> <p>Descripció: És un equip d' alta precisió, amb doble rang de pesatge. Té una sensibilitat 0,00001g i pot pesar fins a 220 grams.</p>	 <p><i>Figura 3.11: Fotografia d'una balança (116)</i></p>
<p>Procés que s'hi desenvolupa: Pesatge de mostres sòlides de metalls i de suro.</p>	
<p>Model: AB 204-S</p>	<p>Laboratori: GTS</p>
<p>Companyia i país: Mettler Toledo, Spain</p>	<p>ID: GTS 0008</p>

3.4 PROCESSOS:

3.4.1 Preparació de la columna

A totes les mostres de suro se'ls assignarà un número quan siguin pesades i s'anotará en quina columna o amb quina finalitat s'han utilitzat. Totes seran de 0,10 g, tot i així, anotarem tots els decimals de precisió que ens dóna la balança analítica amb l'objectiu d'usar-ho a algunes fórmules que els models requereixin. Es deixaran mínim 12h en 10 ml d'aigua MilliQ amb l'objectiu que s'humitegin prou per no absorbir més aigua durant l'experiment.

Per preparar la columna utilitzarem tota la quantitat de suro d'una mostra. S'abocarà aquesta mostra a la columna i es deixarà decantar per eliminar l'excés d'aigua i poder seguir afegint tota la mostra de suro pesada. Un cop tota la quantitat de suro sigui dins la columna, es pressionarà amb llana de vidre a sobre per evitar l'aixecament del suro quan treballem en continu afegint mostra de solucions aquoses, i així ajudar a la seva compressió. Quedarà preparada com es mostra a la Figura 3.12.



Figura 3.12:
Columna
preparada

L'objectiu d'aquesta quantitat concreta de suro és facilitar la feina i escurçar el temps de cada experiment, de manera que podrem garantir l'eficiència dels rentats i que les mostres passin completament per tot el material de suro de la columna. També és la quantitat de suro usada en altres experiments del mateix grup de recerca en discontinu (2), així podrem fer comparables les dades.

Amb l'humitejament previ del suro es garanteix la igualtat entre el cabal d'entrada i sortida, atès que el suro no absorbeix aigua un cop muntada la columna. Aquest cabal estarà regulat per la bomba peristàtica (Taula 3.8, pel primer experiment la de 4 canals i pel segon, la de 8) a 20 rpm i, per tant, serà de 6 ml/min aproximadament.

3.4.2 Regeneració de la columna

Degut a l'origen vegetal del biomaterial usat, és recomanable fer-li un tractament per tal de millorar la seva capacitat de biosorció. En aquest cas concret és necessari fer un rentat amb Àcid Nítric diluït (HNO_3) i, després, netejar-lo per tal d'eliminar l'excés de protons. Entre un experiment i el següent es repetirà aquest procés amb 100 ml d'àcid nítric 0,1M i posteriorment 200 ml d'aigua destil·lada.

Per norma general no es regenerarà la columna, sinó que es posarà suro nou quan es treballi amb metalls pesants diferents.

3.4.3 Preparació de patrons (1000 ppm)

Es prepararan a partir de sals de cada metall pesant. S'aniran diluint lentament amb aigua milliQ i abocant a un matràs com es veu a la Figura 3.13.

Per fer 250 ml de Cr^{+3} 1000 ppm s'usen 1,923 g i per fer 500 ml de Cd^{+2} 1000 ppm s'usen 1,372 g. Pels altres metalls (Cu i Pb) s'usaran patrons ja preparats al laboratori de 1000 ppm.



Figura 3.13: Preparació dels patrons

3.4.4 Preparació de les dissolucions de càrrega a la columna (0,18 mM)

S'utilitzarà una dissolució patró de 1000 ppm (1g/L) -preparada a l'apartat 3.4.3- de cada metall per separat per preparar unes mostres de 0,18 mM. Per tant; una de Cr, una altre de Cd i consecutivament amb les dues del Cu i del Pb. Els càlculs estan referenciats a la Taula 3.11 on s'usa el nom de patró per les solucions de 1000 ppm i el nom de mostra per les de càrrega de 0,18 mM.

Les mostres a utilitzar hauran de tenir un pH que s'ha predeterminat com el més eficient per tal d'adsorbir una major quantitat d'ions metàl·lics. Caldrà controlar que l'acidesa o basicitat sigui l'adequada, concretament a pH 4 per evitar la precipitació dels hidròxids metàl·lics. Per fer això, una vegada preparades les mostres, es comprovaran al pH-metre (Taula 3.9) i s'ajustaran amb solució HNO_3 o NaOH .

Pel nombre de xifres significatives, hem tingut en compte, la precisió dels aparells de mesura per determinar les incerteses en els càlculs de concentració.

Taula 3.11: Preparació mostres de 0,18 mM

Ió	g/mol	C patró (mmol/L)	C mostra (mmol/L)	V mostra (L)	V patró (mL)
Cr	52	19,2	0,18	0,500	4,68 ± 0,01
Cd	112,4	8,897	0,18	0,500	10,11 ± 0,01
Cu	63,5	15,75	0,18	0,500	5,71 ± 0,01
Pb	207,2	4,826	0,18	0,500	18,64 ± 0,01

Es mostren els càlculs pel plom a nivell il·lustratiu:

$$C_{\text{patró}} = 1000 \text{ ppm} = 1000 \frac{\text{g}}{1,000,000 \text{ g dissolv.}} \cdot \frac{1 \text{ g dissolv.}}{1 \text{ mL dissolv.}} = \frac{1000 \text{ g}}{1,000,000 \text{ mL}} = \frac{1 \text{ g}}{\text{L}}$$

Pel plom:

$$C_{\text{patró}}(\text{mM}) = \frac{1 \text{ g}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}}{207,2 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}}{\text{mol}} = 4,82 \text{ mmol/L}$$

Per tant, la quantitat de solució patró necessària per preparar 0,5 L de mostra 0,18 mM ($V_{\text{patró}}$)

$$0,5 L_{\text{mostra}} \cdot \frac{0,18 \text{ mM}}{L_{\text{mostra}}} \cdot \frac{L_{\text{patró}}}{4,82 \text{ mmol}} = 0,018643 \text{ L}$$

3.4.5 Preparació de les solucions de càrrega per l'estudi de la isoterma

Es preparen solucions a 6 concentracions diferents de Pb (II) a partir de la dissolució patró, tal com s'indica la Taula 3.12. S'han escollit dues concentracions baixes i dues altes, a més a més de la de 0,18 mM (40 ppm). El motiu del nombre concret de les concentracions altes és la comparabilitat amb altres estudis realitzats al mateix laboratori en discontinu i amb altres materials. (2)

Per les xifres significatives, hem tingut en compte la incertesa dels aparells de mesura. Aquestes xifres canvien depenent de la mostra degut a la gran diferència de magnitud dels volums usats.

Taula 3.12: Preparació de les solucions de diferent concentració

Numeració	C mostra(ppm)	V mostra (mL)	C patró (ppm)	V patró (mL)
C1	0,100	250	1000	0,025
C2	1,00	250	1000	0,250
C3	5,00	250	1000	1,25
C4	40,0	250	1000	10,0
C5	518	250	1000	130
C6	932	250	1000	233

3.4.6 Mostreig de la sortida de la columna i anàlisi de les mostres.

Per tal de determinar l'eficiència de la columna, és necessari anar recollint mostres periòdicament per tal d'analitzar-les de forma adequada amb l'ICP-MS ja esmentat. S'analitzaran les mostres abans i després de passar per la columna. S'agafarà 1 mL cada 5 minuts durant la primera mitja hora i cada 15 minuts durant la següent mitja hora.

Es dilueixen les mostres perquè l'ICP-MS és massa sensible per la concentració de les mostres de l'estudi (amb límits de detecció de parts per milió (micrograms/L o ppb), de manera que arribarien massa nombre d'ions que afectarien a la sensibilitat posterior del detector de masses.

La dilució s'ha realitzat afegint solució “*rinse*”, una barreja d'aigua destil·lada amb un 2% de HNO_3 necessari per al correcte funcionament del ICP-MS (les mostres tractades s'organitzen com s'indica a la Figura 3.14.



Figura 3.14: Tubs preparats pel seu anàlisi

A 80 μL de cada mostra recollida a la sortida de la columna, se li afegeixen 50 μL de solució de patró intern. Aquesta conté diversos metalls pesants (Sc, Ga, Zn, Bi), propers a la taula periòdica als metalls d'estudi (Cr, Cu, Pb i Cd), d'aquesta manera sabem que si l'anàlisi s'ha realitzat satisfactòriament amb aquest també serà correcte per a les mostres que es volen analitzar. D'altra banda, al ser un patró controlat, coneixem els valors que hauria de donar a les mostres preparades i per tant sabem si l'anàlisi s'ha realitzat sense incidències. També afegim *rinse* (aigua amb un 2% d' HNO_3) fins a 1 mL.

Contingut de les mostres analitzades a l'ICP-MS:

- Pb: 80 μL mostra + 50 μL solució control + 9870 μL *rinse*. Per les concentracions altes en l'estudi d'ela isoterma, s'ha diluït encara més, primerament 200 μL enrasat a 2000 μL de *rinse* i després 30 μL mostra + 50 μL solució control + 9920 μL de *rinse*.
- Cd: 148 μL mostra + 50 μL solució control + 9802 μL *rinse*
- Cu: 26 μL mostra + 50 μL solució control + 9924 μL *rinse*
- Mix: 20 μL mostra + 50 μL solució control + 9830 μL *rinse*

Per obtenir els resultats, cal realitzar una recta de calibratge a partir dels patrons de concentració coneguda, que ens permetran interpretar (interpolar) les lectures que ens proporcioni l'anàlisi.

Una vegada realitzada la recta es podrà interpretar a partir d'aquesta a quines concentracions corresponen a les lectures de l'ICP-MS en comptes. Les podem veure a l'apartat 3.4.7.5 Calibratge de l'ICP-MS.

Les solucions patró per a la recta de calibratge es poden veure a la Taula 3.13.

Taula 3.13: Solucions patró per l'ICP-MS

Concentració patró (ppb)	Volum de solució de 1 ppm afegit (µL)	Volum de solució control intern afegida (µL)	Volum de solució Rinse afegit (µL)
0	0	50	9950
5	50	50	9900
10	100	50	9980
15	150	50	9800
20	200	50	9750
50	500	50	9450
100	1000	50	8950
500	5000	50	4950

Després d'això, s'ha convertit la concentració llegida per l'ICP-MS en la concentració real de la mostra.

3.4.7 Control de la qualitat

3.4.7.1 Etiquetatge de les mostres

A cada mostra de sortida se li assignarà el símbol químic de la dissolució, el minut a la qual s'ha agafat i la lletra A o B depenent de la columna en la que ha estat tractada.

3.4.7.2 Incerteses

Es troben diverses incerteses degut al treball de laboratori i als equips:

Temporals: Totes les mesures preses amb cronòmetre tenen una incertesa d'un segon aproximadament a causa del temps que es tarda a prémer el cronòmetre. Degut a això, les mil·lèsimes en aquestes dades no tenen validesa matemàtica.

Volumètriques: La majoria de mesures preses han estat amb provetes de 10 mL i, per tant, tenen una incertesa de 0,2 ml. Les mesures més petites per la preparació de mostres de l'ICP-MS i de solucions s'han fet amb micropipetes elèctriques.

Pes: Les mesures fetes amb la bàscula tenen una incertesa de 0,00001 g

3.4.7.3 Control de qualitat del laboratori

Dins el laboratori on s'ha treballat, s'han tingut en compte tots els protocols de control de qualitat i seguretat. Tant en la neteja del material i ús dels equips com en la disposició de residus.

3.4.7.4 Calibratge de les bombes

S'han calibrat les dues bombes per separat a diferents velocitats.

N'ha resultat una recta de calibratge que s'ha usat per establir la velocitat òptima d'actuació als experiments. Aquestes rectes de calibratge estan exposades a la Figura 3.15.

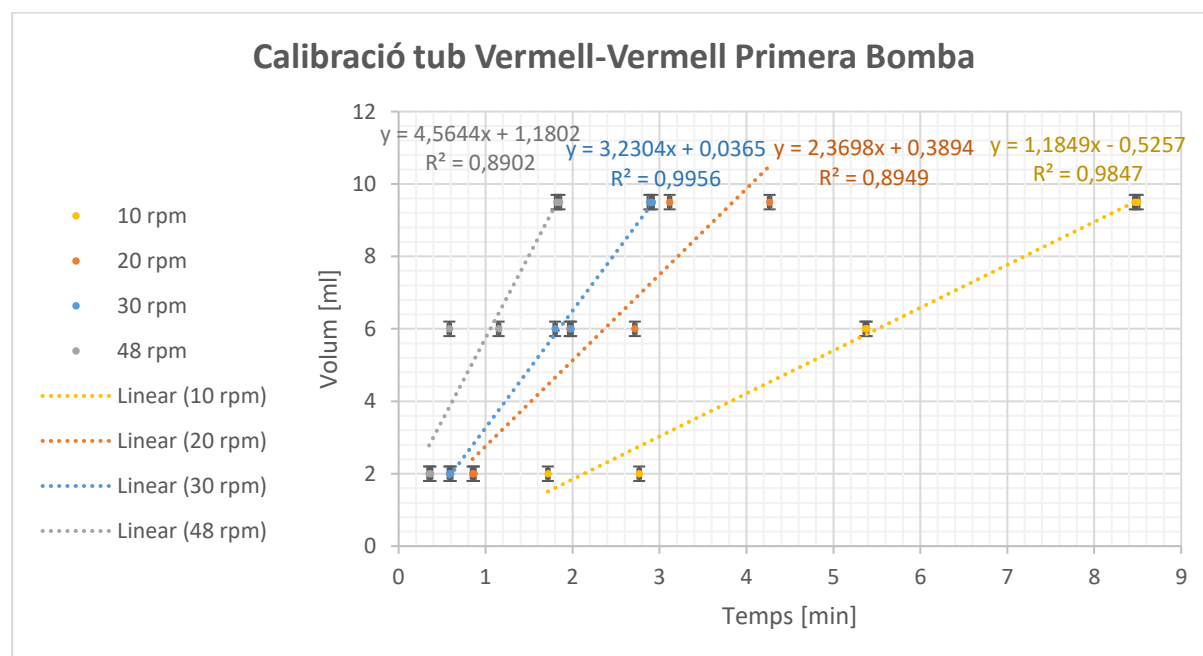


Figura 3.15: Calibratge 1ra bomba

Per tant, depenent de la velocitat de gir de la bomba, dóna diferents cabals; 1,19 mL/min a 10 rpm fins a 4,56 mL/min a 48 rpm.

S'ha escollit 20 rpm perquè era un cabal fàcil de comprovar mentre es realitzava l'experiment, equival a 15s/mL.

El calibratge de la segona bomba tenia com a objectiu saber si a 20 rpm funcionava igual que la primera. En veure que sí, no s'ha realitzat més calibratge a diferents velocitats.

Per la majoria d'experiments s'ha usat la 1ra bomba però per l'experiment 2, per poder fer 4 columnes alhora, s'ha utilitzat la 2ona bomba als canals (tubs) centrals.

3.4.7.5 Calibratge ICP-MS

Primer s'han fet les rectes de calibratge de l'ICP-MS per cada metall (Figura 3.16) per després poder relacionar la lectura de comptes amb la concentració real de la nostra mostra. Aquestes calibracions es fan un parell de vegades durant les anàlisis ja que analitzem una gran quantitat de mostres. Primer s'han fet les rectes de calibratge de l'ICP-MS per cada metall (Figura 3.16) per després poder relacionar la lectura de comptes amb la concentració real de la nostra mostra. El calibratge es repeteix un parell de vegades durant les anàlisis ja que analitzem una gran quantitat de mostres, per assegurar que en podem fer a cada moment una correcta interpolació de totes les mostres.

A més a més, farem d'una banda les mostres de concentracions inicials baixes (0,1 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 40 ppm) i d'altra banda les mostres de concentracions inicials altes (518 ppm, 932,4 ppm). A més a més, hi ha hagut 3 dies de mesura i s'han refet aquestes rectes. Es pot veure diferències a les rectes segons els patrons introduïts, s'ha tingut en compte els patrons ja realitzats i la concentració esperada de cada metall.

Es veu la fiabilitat d'aquestes rectes amb una R^2 molt propera a 1. Podem usar-les i la incertesa de les mostres serà pràcticament només l'aleatòria.

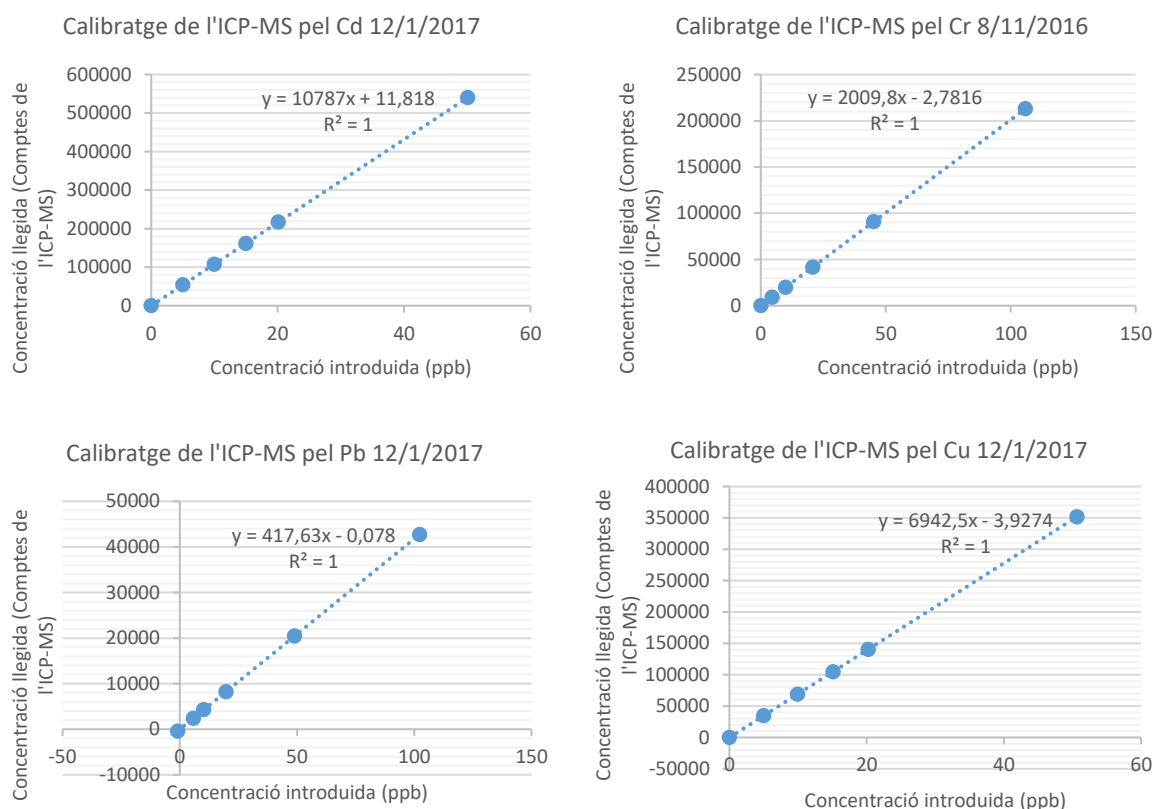


Figura 3.16: Rectes de calibratge de l'ICP-MS

S'han tractat les dades amb aquestes rectes i amb el resultat en ppb i comptes calculat per l'ICP-MS.

4. Resultats i Discussió

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Degut a l'objectiu tècnic del treball, consistent en trobar el temps òptim d'absorció en columna, s'han realitzat dos experiments:

4.1 EXPERIMENT 1: REALITZACIÓ DE LES CORBES CINÈTIQUES

L'experiment ha consistit en fer passar diferents solucions de metalls pesants d'igual concentració 0,18 mM (Pb, Cd, Cr, Cu, així com la mescla dels 4), preparades amb anterioritat, individualment, són conduïdes fins a la columna de biosorció, omplerta amb suro i llana de vidre, tal i com es detalla a la metodologia.

En començar l'experiment, els metalls es fan passar per la columna com es veu al muntatge de la Figura 4.18 o la Figura 4.19. Per fer-ho, s'ha utilitzat una bomba peristàtica a una velocitat fixada (20rpm). En arribar la solució a la part superior de la columna i aquesta adsorbeix els metalls pesants, i es bombeja la mostra

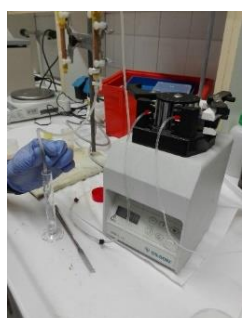


Figura 4.17: Extracció de mostres

fins l'extrem oposat on es recullen fraccions de la mostra mitjançant una proveta graduada de 10mL com es veu a la Figura 4.17. Aquestes mostres es disposen posteriorment

en petits tubs d'assaig per ser analitzats al ICP-MS. Aquestes mostres s'han pres en diferents intervals en funció del temps, en un inici, a intervals de 5 minuts fins

arribar als 30 minuts d'experiment, a partir d'aquest moment les mostres s'han pres en intervals de 15 minuts. S'agafen més fraccions de mostra durant els primers 30 minuts degut a que és quan la variació en l'adsorció és més gran. Aquesta fase de presa de mostres s'ha prolongat durant 2 hores.

Així s'ha determinat la corba de variació de concentració a la sortida de la columna en funció del temps, on es podrà veure en quin punt s'assoleix el



Figura 4.18: Muntatge de la columna amb la bomba al laboratori

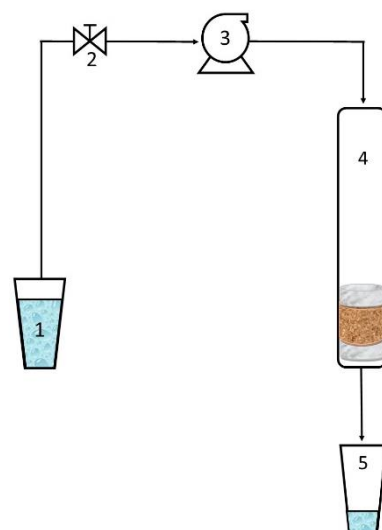


Figura 4.19: Esquema del procediment experimental. 1 - Solució inicial. 2 - Clau de pas. 3 - Bomba peristàtica. 4 - Columna amb el suro i la llana de vidre. 5 - Mostra de sortida analitzada.. Adaptat de (114)

màxim d'adsorció, i es pot determinar el model cinètic que ho regula.

Cal afegir que, abans i després de cada experiment s'ha fet una neteja de tot el sistema amb aigua durant 5 minuts i posteriorment amb HNO_3 0,1M durant 10 minuts.

Experiment 2: A continuació, quan es determini quin és el metall que s'absorbeix millor, i sabent quin és el temps que necessita cada metall per arribar al equilibri, es farà la corba d'absorció segons concentració inicial. Es farà fent passar per la columna 6 o 7 dissolucions de diferents concentracions del mateix metall durant el temps d'equilibri que s'hagi trobat a l'experiment anterior: el Pb.

Tots aquests experiments es faran per duplicat per obtenir més precisió en l'anàlisi de mostres.

4.1.1 Càlcul de la variació de concentració de sortida amb el temps

Per expressar correctament les gràfiques d'error, s'ha fet la mitjana de les rèpliques dels experiments.

Se'n calcula l'error sumant quadràticament l'error experimental (sistemàtic o sistemàtic) i l'error aleatori. Aquest serà l'error a l'eix y. L'error a l'eix X s'ha estimat d'1 segon i s'aplica a tots els punts.

Per l'error experimental s'usen els sistemes de propagació d'incerteses. Les fórmules usades són:

$$\delta(x \pm y) = \delta x + \delta y$$

$$\delta(\lambda x) = \lambda \delta x$$

$$\delta(x * y) = (x * y) \left(\frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y} \right)$$

$$\delta \left(\frac{x}{y} \right) = \left(\frac{x}{y} \right) \left(\frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y} \right)$$

Per tant, en aquest cas, s'usa $\delta_{sistemic} \bar{c} = \frac{\delta c_1 + \delta c_2}{2}$ per calcular l'error sistemàtic, on $\delta \bar{c}$ és l'error en la mitjana de les concentracions i δc_1 i δc_2 són els errors intrínsecs en cada repetició del mateix experiment.

Per l'error aleatori s'usa la fórmula $\delta_{aleatori} = \frac{SD}{\sqrt{n}}$, calculant la desviació estàndard entre les dues repeticions segons el Teorema del límit central⁴. (84)

Per a calcular l'error total en l'eix y: $\delta_{total} = \sqrt{\delta_{sistemic}^2 + \delta_{aleatori}^2}$. (85)

Per la primera repetició d'aquest experiment (Cd, Pb, Cr i Cu) s'ha mesurat la concentració inicial real a l'ICP-MS de:

- Cd: 0,16 mM
- Pb: 0,065 mM
- Cr: 0,19 mM
- Cu: 0,088 mM

Alguns d'aquests resultats no són exactament els valors esperats de la mesura de la concentració inicial (0,18 mM) és degut a possibles errors procedimentals.

Es representen els resultats obtingut en les figures següents: Figura 4.20 pel Cd, Figura 4.21 pel Pb, Figura 4.22 pel Cr i la Figura 4.23 pel Cu. A aquestes gràfiques s'expressa, a cada punt, la mitjana de les dues rèpliques fetes alhora. Les barres d'error significatives són degut a fer la mitjana d'aquestes rèpliques

Pel Cd i pel Pb s'ha repetit l'experiment una tercera vegada (a les gràfiques s'expressa com un 2n experiment on només s'ha fet una rèplica) i com la concentració inicial mesurada és diferent, s'expressa a part. A la Figura 4.20 pel Cd i a la Figura 4.24 pel Pb.

⁴ Teorema estadístic segons el qual la millor representació d'un grup de repeticions és la mitjana i la incertesa n'és la desviació estàndard dividida per l'arrel del nombre de repeticions.

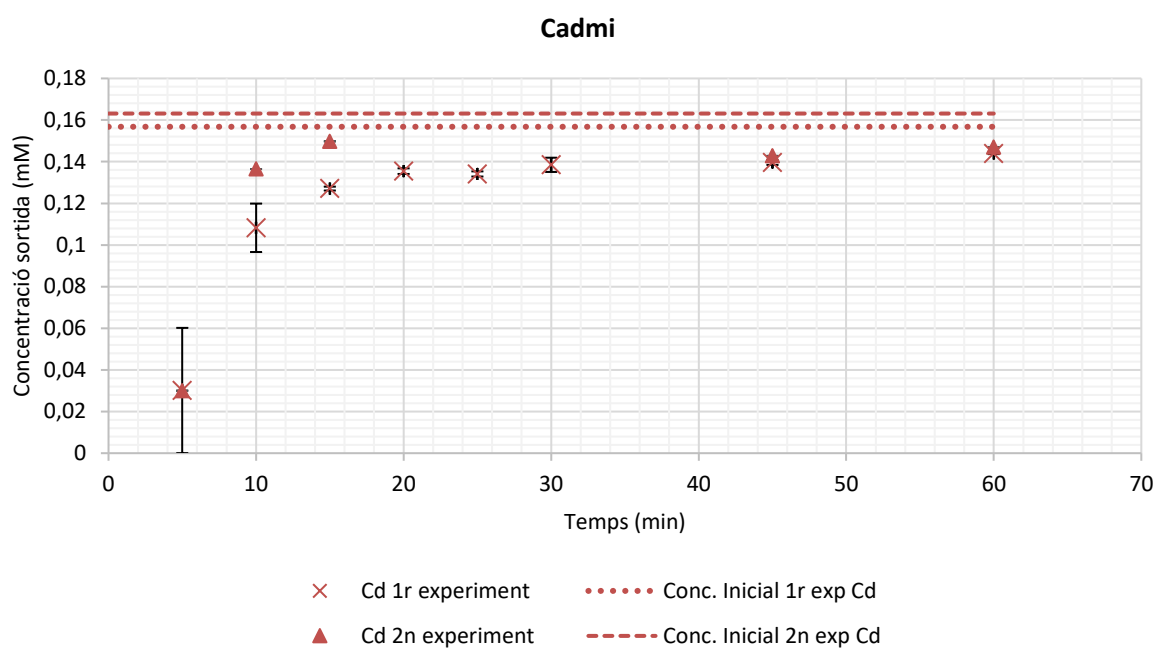


Figura 4.20: Concentració de sortida de Cd en l'experiment 1 i la segona repetició de l'experiment 1 segons els diferents temps d'extracció. En línia discontinua: la concentració d'entrada a la columna.

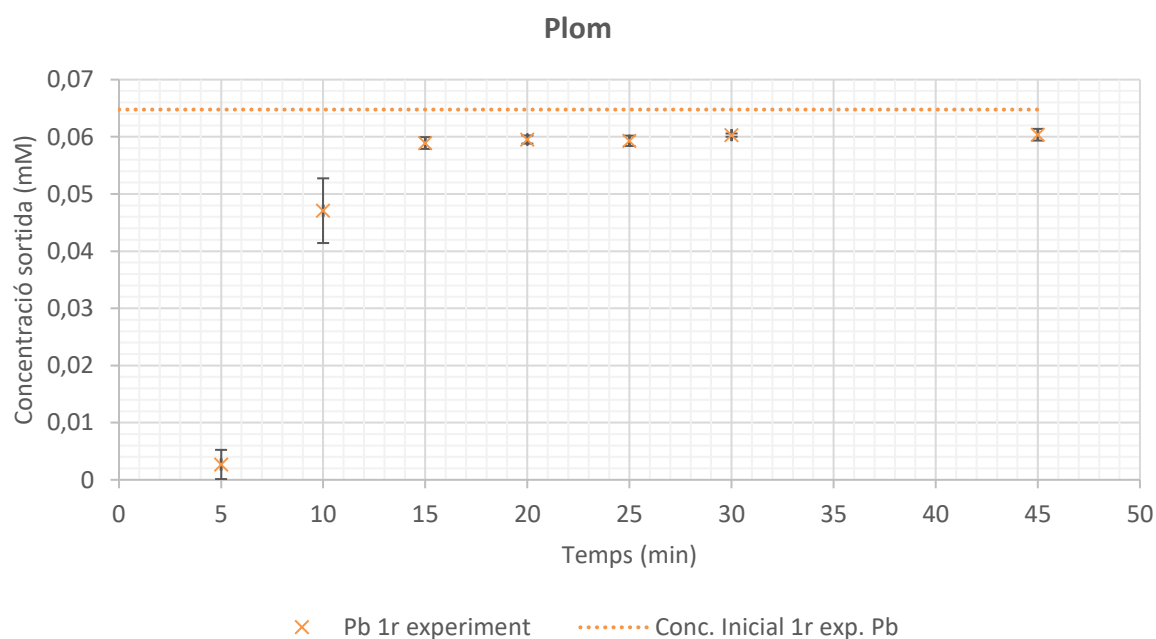


Figura 4.21: Concentració de sortida de Pb en l'experiment 1 segons els diferents temps d'extracció. En línia discontinua: la concentració d'entrada a la columna.

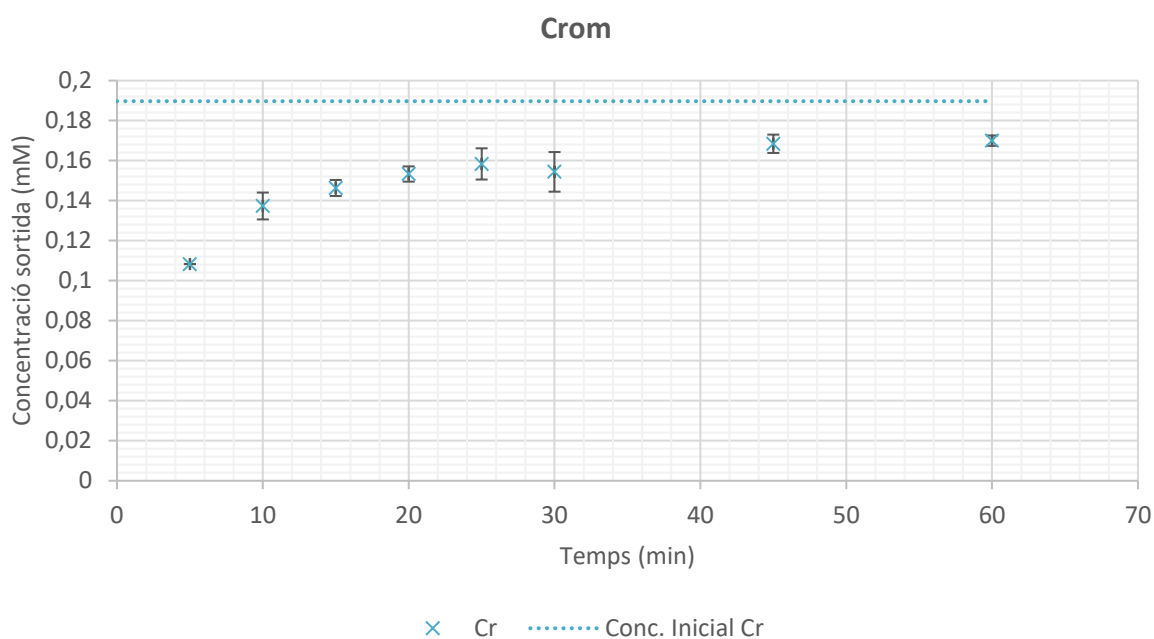


Figura 4.22: Concentració de sortida de Cr en l'experiment 1 segons els diferents temps d'extracció. procedimental. En línia discontinua: concentració d'entrada a la columna.

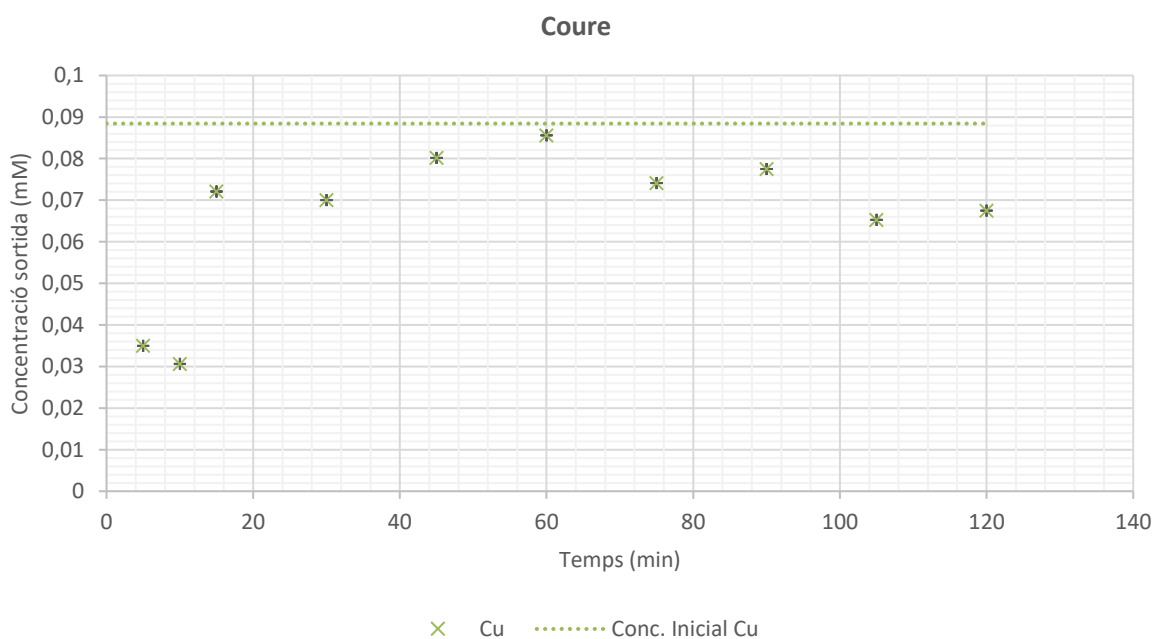


Figura 4.23: Relació entre la concentració de sortida de Cu en l'experiment 1 segons els diferents temps d'extracció. procedimental. En línia discontinua: concentració d'entrada a la columna.

A la segona repetició, per problemes amb els filtres de les columnes, nomès s'ha fet una rèplica de cada metall. Degut a això, no trobem l'error associat a fer la mitjana de les dues rèpliques com a la primera repetició de cada metall.

Les concentracions inicials d'aquests nous experiments són:

- Cd 0,16 mM
- Pb 0,0021 mM

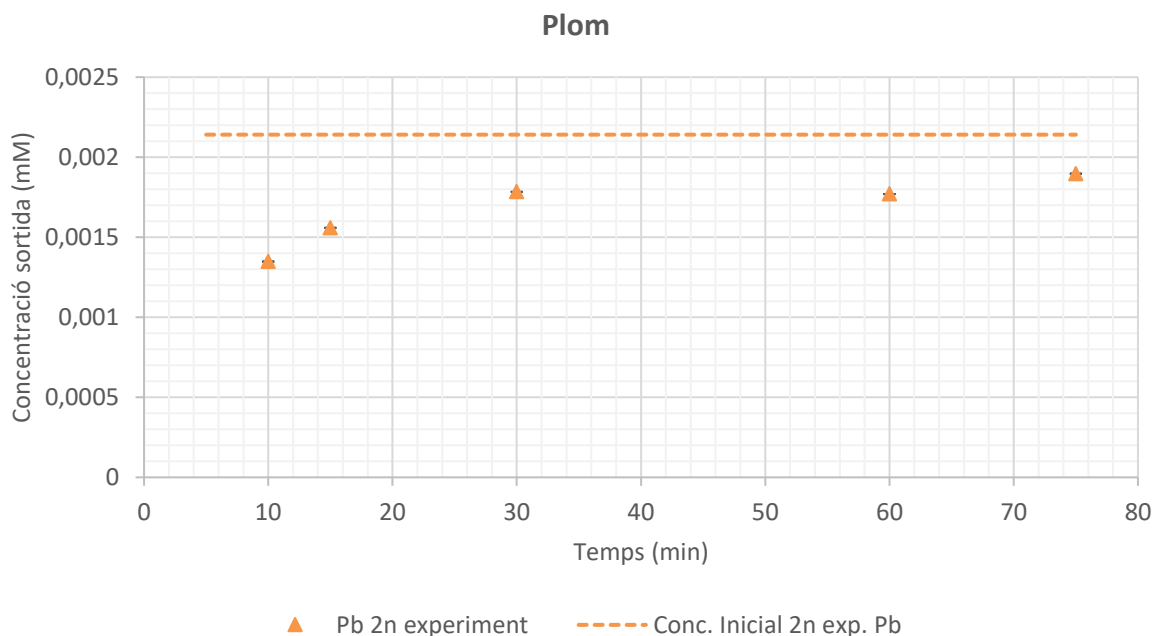


Figura 4.24: Relació entre la concentració de sortida de Pb en l'experiment 1 segons els diferents temps d'extracció. En línia discontinua: la concentració d'entrada a la columna. Segona repetició.

Veient aquestes gràfiques s'observa que s'estabilitzen a un punt que expressa la saturació de la columna com veurem a l'apartat 4.1.3.

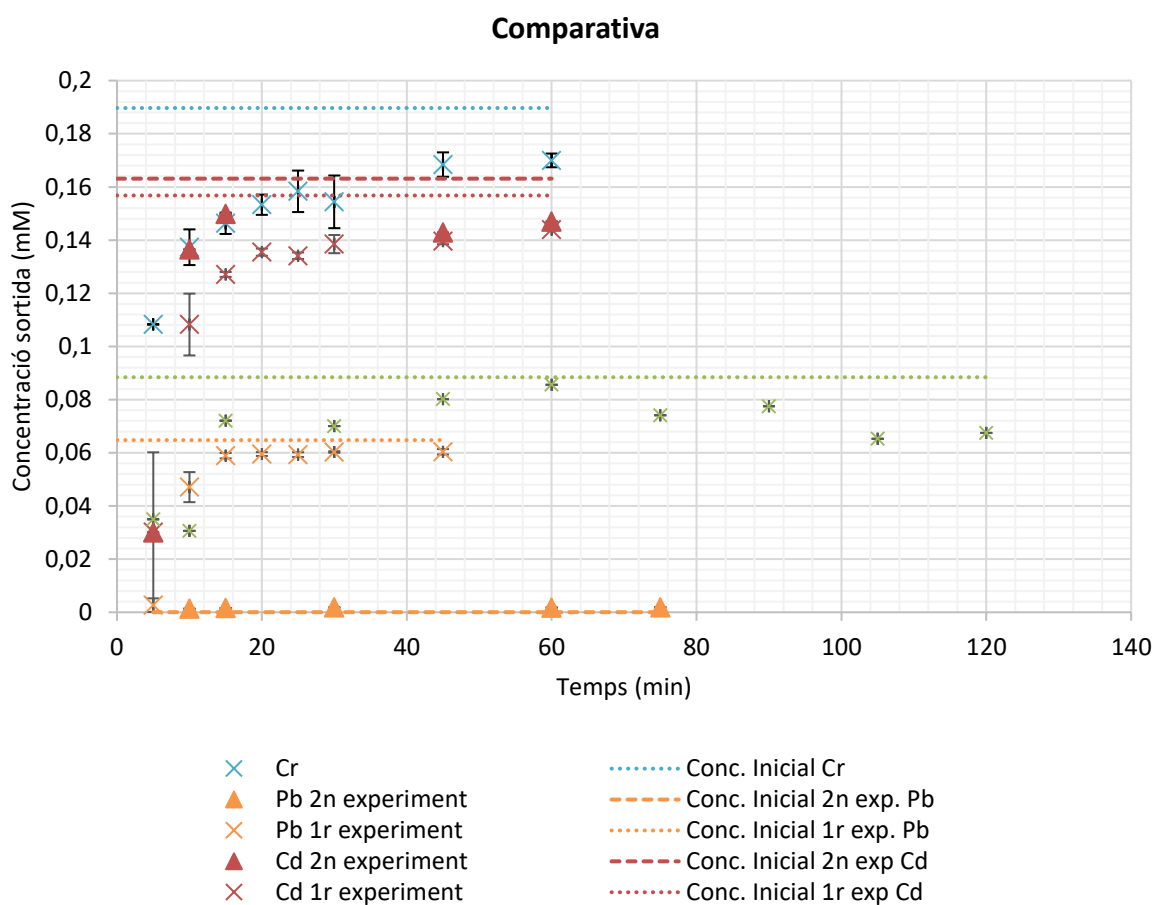


Figura 4.25: Resum de les relacions entre concentració inicial i concentracions a la sortida de la columna en funció del temps per a tots els metalls. En línies discontinuades: la concentració inicial d'entrada a la columna de cada metall.

Es veu que en els quatre casos (Figura 4.25) hi ha un augment de la concentració de sortida degut a una disminució de la biosorció. En el cas del crom i del plom, s'acosten a la concentració inicial. Però en el cas del cadmi, el suro encara pot biosorbir molt metall més.

Si fem aquesta mateixa gràfica normalitzant els valors a la concentració inicial de cada experiment, trobem la Figura 4.26

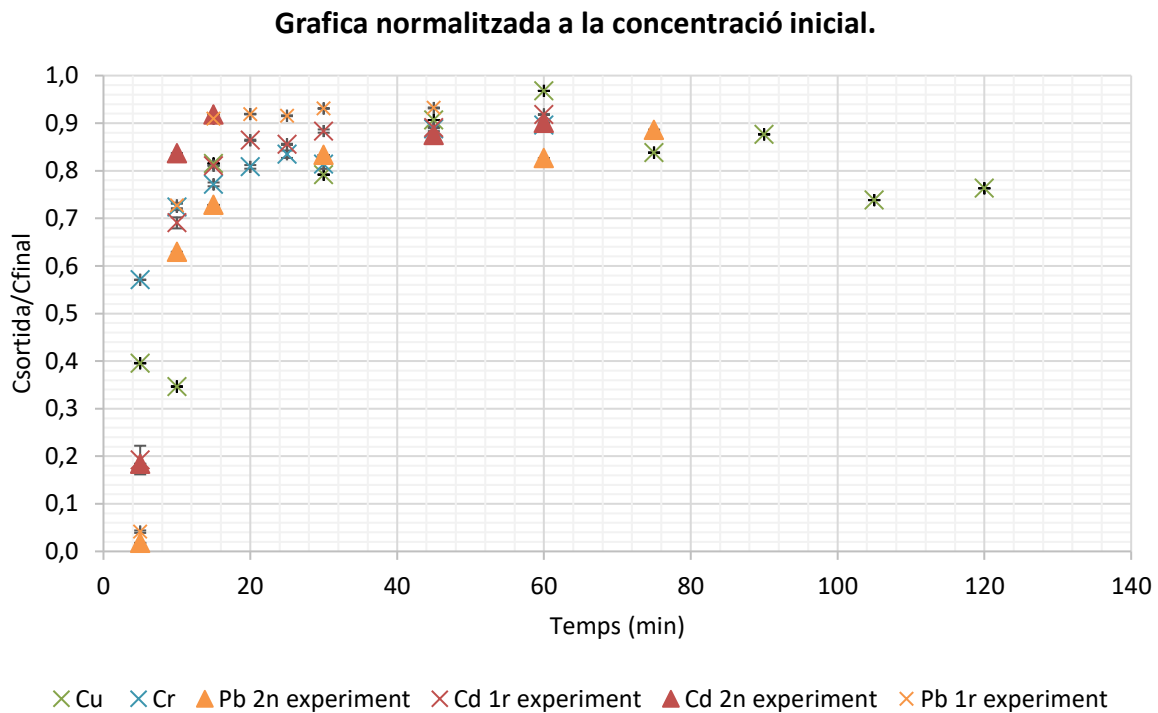


Figura 4.26: Normalització de la Figura 4.25 a la concentració inicial on 1 és la concentració d'entrada

4.1.2 Càlcul del percentatge de biosorció

Amb aquestes dades, es calcularà el % de biosorció:

$$\% \text{ biosorció}_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

On c_0 és la concentració d'entrada a la columna i C_t és la concentració de sortida en cada temps mesurat. Es trobarà el % de biosorció en cada moment de presa de mostres.

El resultat d'aquesta fórmula explica quin percentatge del metall que entra es queda integrat al suro. A 100%, la concentració de sortida és 0 i, per tant, tot el metall que entra queda biosorbit. A 0%, la concentració de sortida és igual a la d'entrada i, per tant, no s'adsorbeix gens de metall.

La incertesa d'aquest càlcul és:

En l'eix de les Y: $\delta \% \text{ biosorció} = \% \text{ biosorció} \cdot \left(\frac{\delta c_0 + \delta c_t}{c_0 - c_t} + \frac{\delta c_0}{c_0} \right)$ On c_0 és la concentració d'entrada a la columna i c_t és la concentració de sortida en cada punt del temps. En aquest cas, no es tindrà en compte l'error aleatori, ja que està inclòs en l'error anterior perquè ja es treballa amb la mitjana.

En l'eix de les X: es considera 1 segon d'incertesa. No s'aprecia la barra d'error perquè és un error molt petit comparat amb el temps entre preses de mostres.

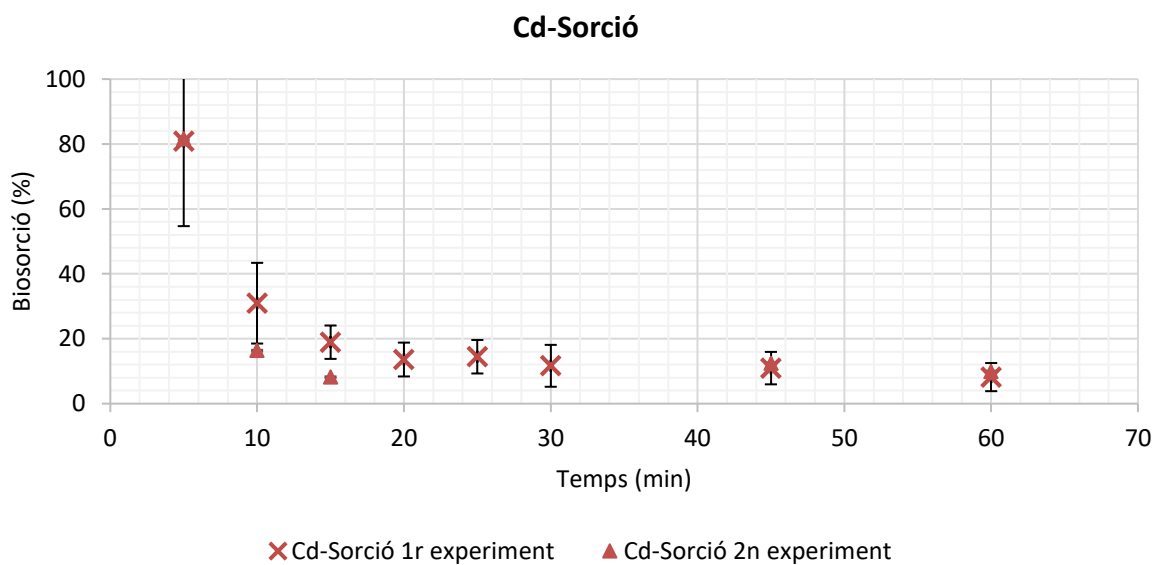


Figura 4.27: Relació entre el % de biosorció i el temps d'extracció en Cd a les dues repeticions de l'experiment.

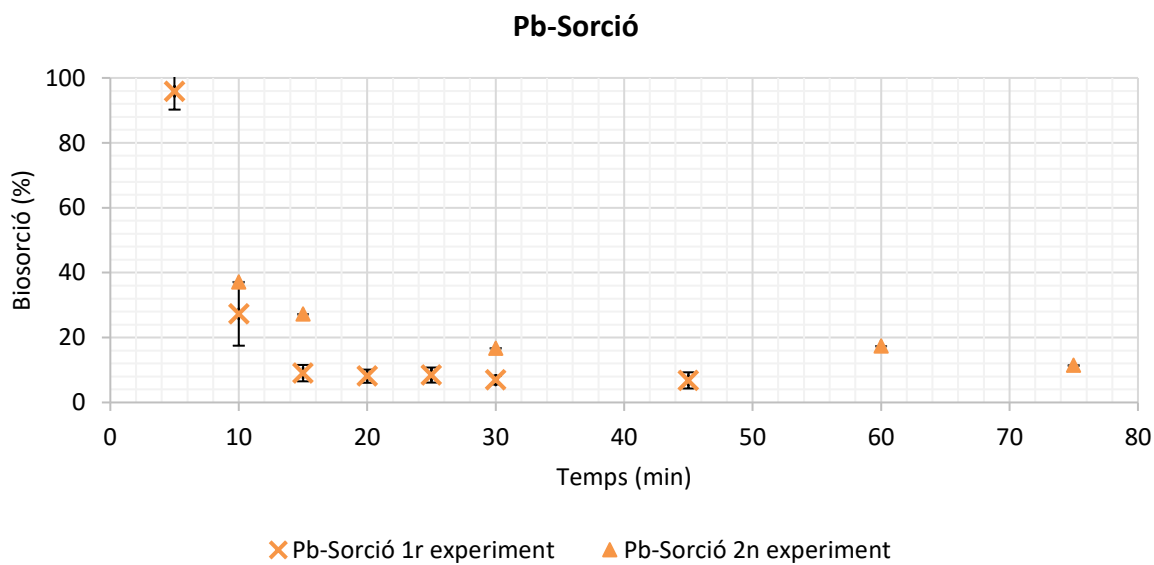


Figura 4.28: Relació entre el % de biosorció i el temps d'extracció en Pb a les dues repeticions de l'experiment.

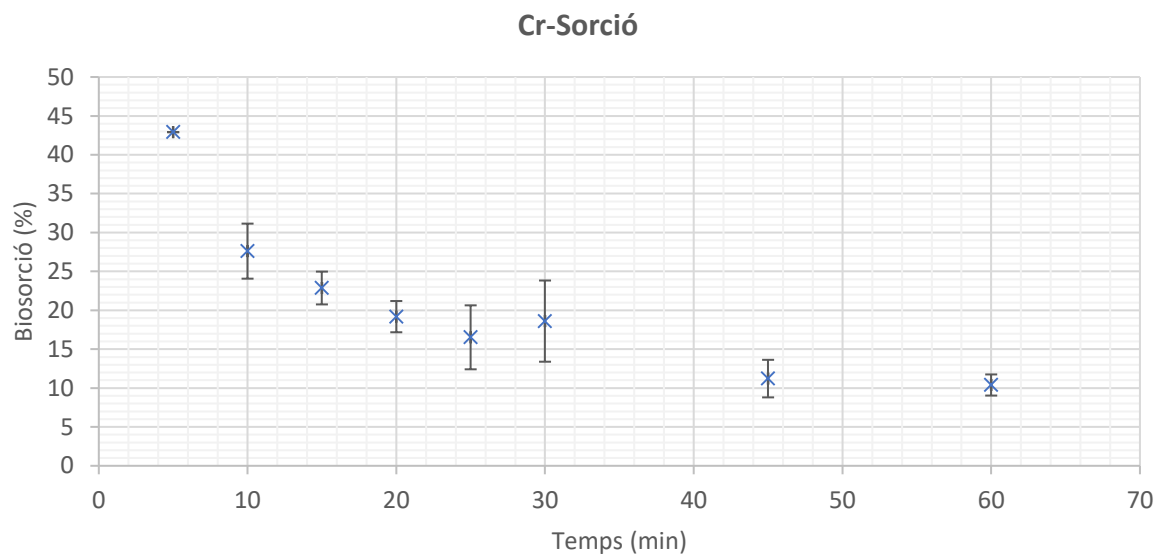


Figura 4.29 Relació entre el % de biosorció i el temps d'extracció en Cr

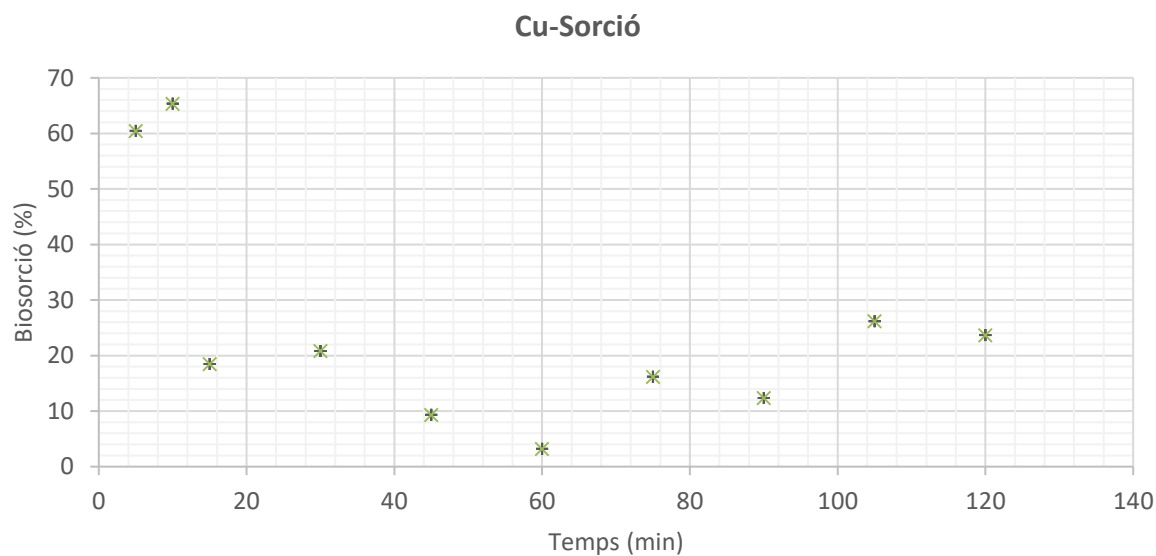


Figura 4.30: Relació entre el % de biosorció i el temps d'extracció en Cu

Si s'uneixen els 5 gràfics anteriors: Figura 4.27, Figura 4.28, Figura 4.29, Figura 4.30 s'obté la Figura 4.31.

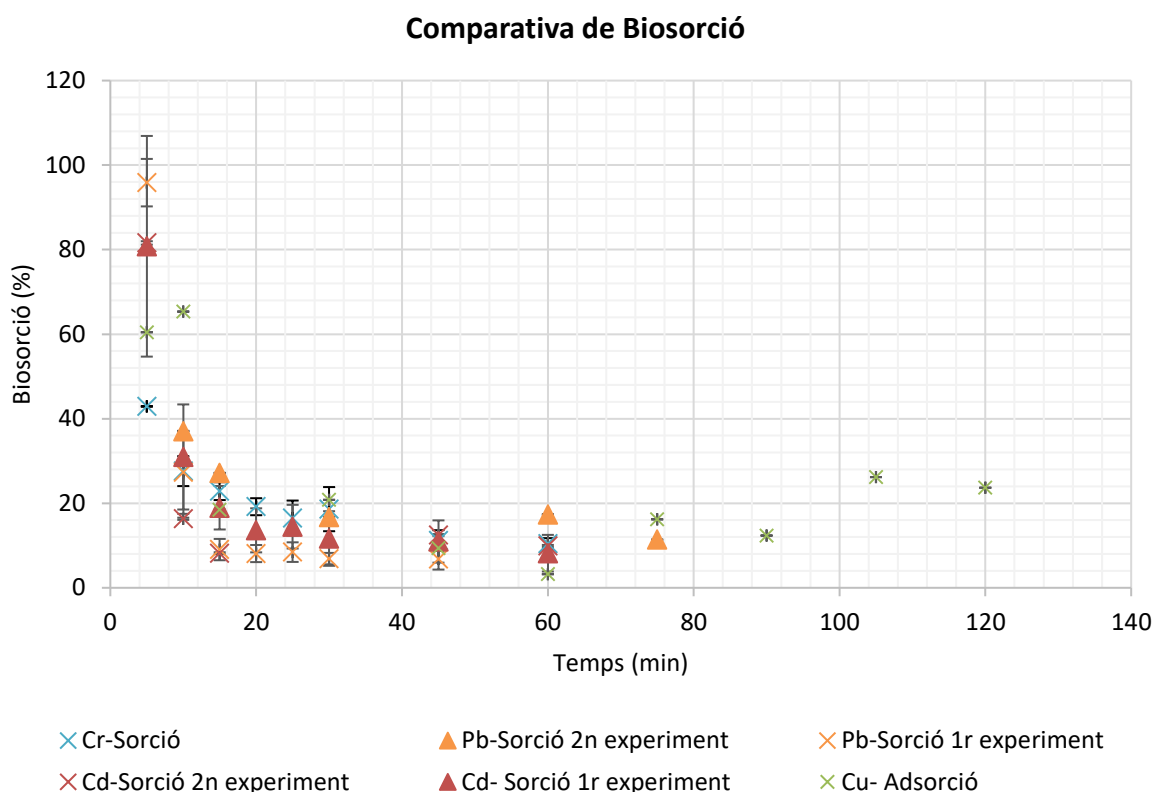


Figura 4.31: Resum de l'adsorció relativa a la concentració inicial, comparatiu de diferents metalls. S'han tret les barres d'error per fer més fàcil la visualització.

4.1.3Ajust a models cinètics

L'objectiu d'aquest apartat és la d'ajustar les dades experimentals a algun model cinètic teòric que pot explicar el comportament del sistema en continu amb columna farcida amb suro com a material adsorbent.

El model pot servir per determinar l'eficàcia de la biosorció (adsorció amb biomassa) i ajudar a identificar el mecanisme de biosorció que s'està duent a terme de forma més limitant. (86) Tots els mecanismes actuen en major o menor mesura però, sabent l'etapa limitant en el cas concret del nostre estudi, es podrà determinar quina seria la forma de millorar la seva eficiència.

Gràcies a aquestes aproximacions, es podran saber algunes constants, com la capacitat d'adsorció, q_e (mmols metall absorbit/massa bioadsorbent), que permetran comparar l'experiment amb d'altres a la fase de discussió (5).

En el cas d'aquest estudi, emprant columnes per poder treballar en continu, els models emprats anteriorment pels sistemes de biosorció en discontinu (models cinètics de Pseudo-primer ordre, Pseudo-segon ordre, Weber-Morris intraparticular, o les Isotermes de Langmuir o de Freundlich) no són aplicables, ja que la relació física entre biosorbent i solució no és la mateixa. (87), (88).

En aquest cas, s'utilitzen els models de *Breakthrough curves*, que s'entenen com l'estudi de la relació entre la concentració de l'efluent i el temps transcorregut.

En aquest model s'entén la columna com una multicapa de material que pot estar en diferents fases de sorció. La part superior és la part saturada de metalls pesants, la part central és la que està sorbint en aquell moment concret i la part inferior no està actuant.

El canvi en la situació d'aquestes capes es pot deduir fent la gràfica de concentració d'efluent respecte el temps (o volum) com veiem a la Figura 4.32. (89) Quan la zona de sorció (zona vermella a la figura) arriba a la part inferior, la concentració de l'efluent augmenta ràpidament.

El punt "a" es correspon amb el moment en què l'efluent arriba a la concentració C_a (màxim de concentració desitjada). El punt on la concentració de sortida és aproximadament 90-95% de la concentració d'entrada, és el punt d'esgotament de la columna (el punt "b" a la figura). L'alçada de la zona d'adsorció es descriu com la diferència entre "a" i "b".

La concentració C_a es defineix en funció de cada situació concreta i de cada necessitat, corresponent al màxim de concentració que estem disposats a acceptar en les aigües de sortida del tractament de neteja. Aquesta concentració depèn de la legislació, de l'ús que es farà de les aigües, de si es fa un tractament secundari, etc.

Per trobar la q en aquest model es calcula el volum d'efluent tractable gràcies al punt "a" i després, multiplicant per la concentració, podem saber la quantitat de metall (en mmol) que es pot biosorbir per massa de biosorbent (g).

Els nostres resultats es veuen resumits a la següent Taula 4.14.

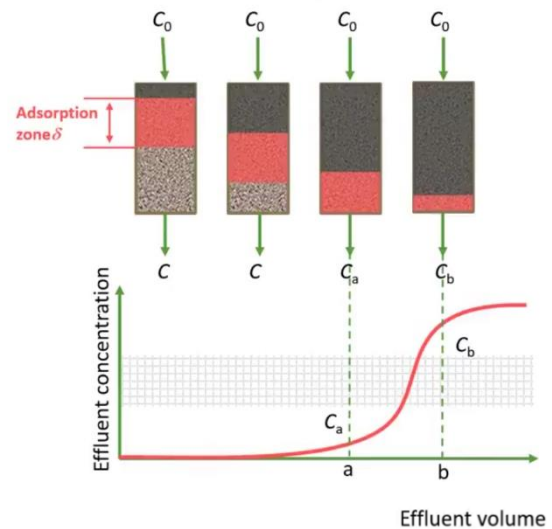


Figura 4.32: Relació entre les fases de la columna i la corba (89)

Taula 4.14: Resultats experimentals modelitzats per Breakthrough curves

Metall	Concentració inicial (mM)	Punt a (min)	Punt b (min)	Volum d'efluent tractable (fins al punt a)
Cr	0,19 mM	0	60	N/A
Cd	0,16 mM	0	20	N/A
Cd 2n	0,16 mM	0	60	N/A
Pb	0,065 mM	0	15	N/A
Pb 2n	0,0021 mM	0	30	N/A
Cu	0,088 mM	0	45	N/A

Com es pot observar, no és avaluable ja que abans del punt “a” no passa prou temps. Veiem com de seguida es satura per tant serà necessari una columna més gran amb més quantitat de suro per veure els canvis significatius en continu.

Per recolzar la hipòtesi de que segueix un model de *breakthrough curves*, s'ha realitzat les línies de tendència potencials per a cada metall per veure si es compleix aquest model.

Taula 4.15: Dades de la regressió per la biosorció dels diferents metalls.

Metall	Concentració inicial (mmol/L)	Màxima Biosorció	Regressió (on y=% biosorció i x=temps (min))	R ²
Cr	0,19 mM	42,91%	$y = 91,394x^{-0,709}$	R ² = 0,9184
Cd	0,16 mM	80,80%	$y = 244x^{-0,869}$	R ² = 0,9228
Cd 2n	0,16 mM	81,59%	$y = 110,04x^{-0,647}$	R ² = 0,5323
Pb	0,065 mM	95,85%	$y = 120,11x^{-0,822}$	R ² = 0,69
Pb 2n	0,0021 mM	98,22%	$y = 1357,9x^{-2,47}$	R ² = 0,9739
Cu	0,088 mM	60,45%	$y = 97,737x^{-0,455}$	R ² = 0,3181

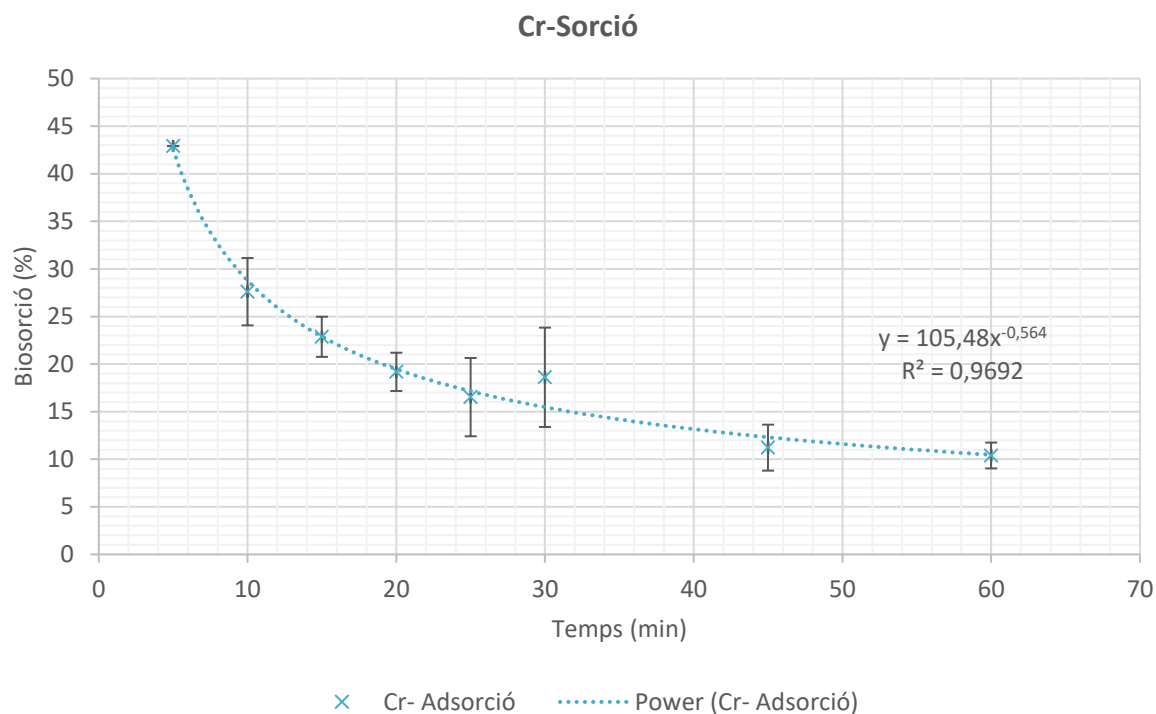


Figura 4.33: Aplicació d'una corba de tendència a la gràfica %biosorció amb el temps del Crom

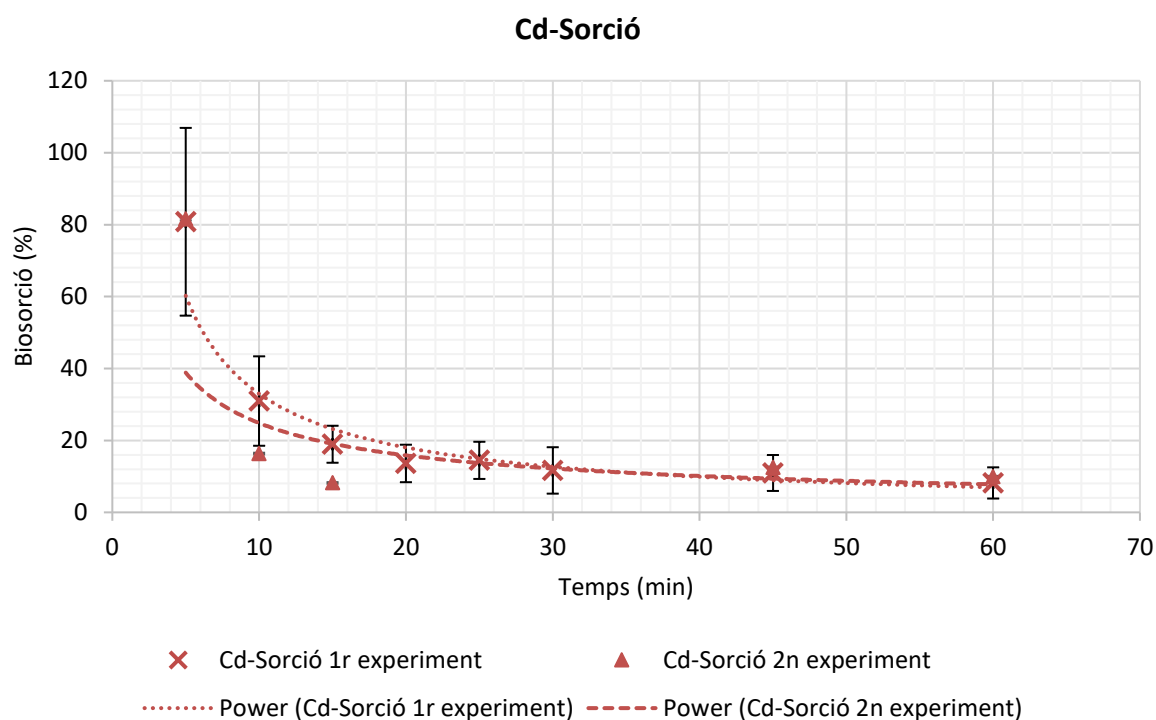


Figura 4.34: Aplicació d'una corba de tendència a la gràfica %biosorció amb el temps del Cadmi, segona repetició.

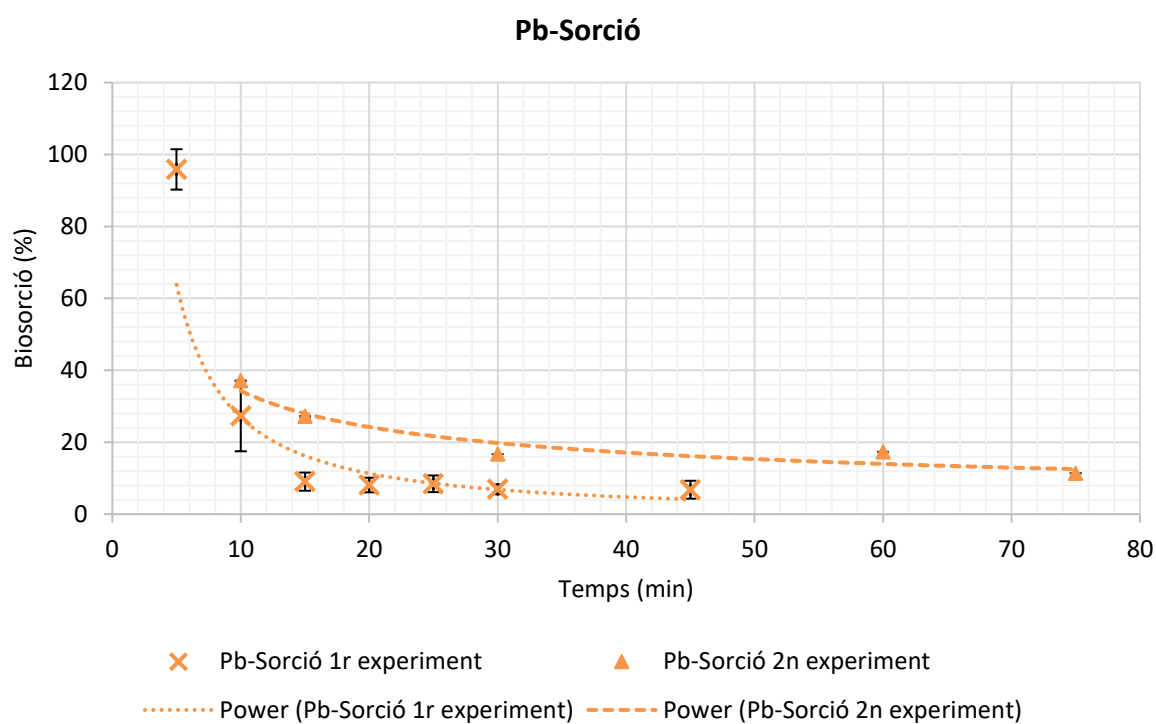


Figura 4.35: Aplicació d'una corba de tendència a la gràfica %biosorció amb el temps del Plom, primera i segona repetició.

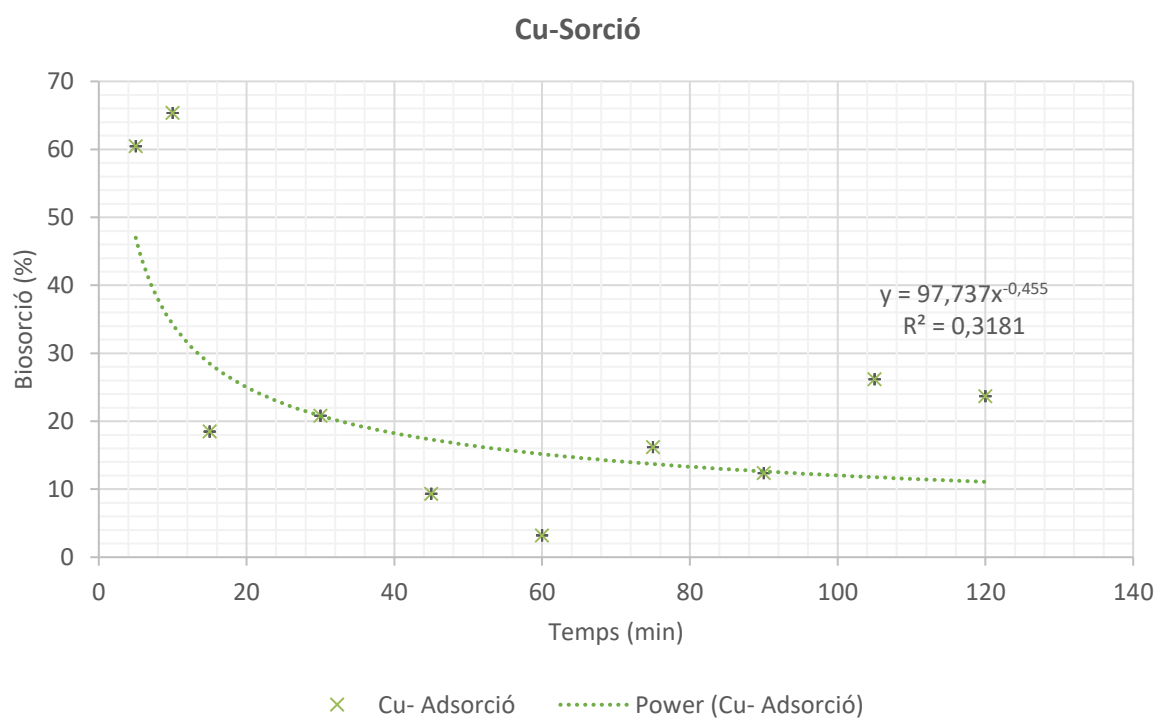


Figura 4.36: Aplicació d'una corba de tendència a la gràfica %biosorció amb el temps del Coure

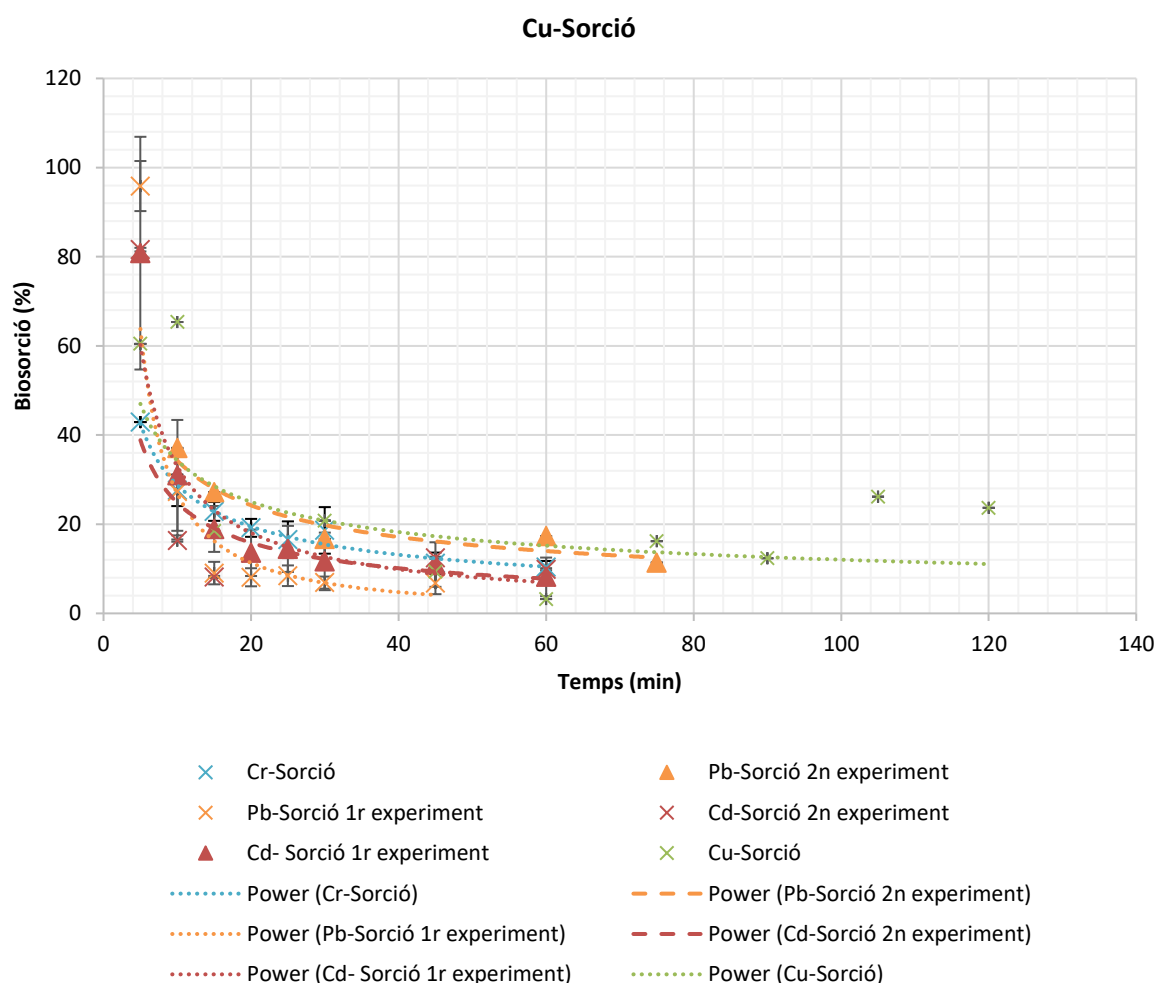


Figura 4.37: Resum de les corbes de tendència aplicades als diferents metalls

Com es representa a les figures (Figura 4.34, Figura 4.35, Figura 4.33 resumides a la Figura 4.37) s'observa que els punts experimentals es corresponen amb l'ajust potencial proposat. En experiments amb més quantitat de suro o amb cabals més lents probablement es veuria una primera estabilització a un punt molt alt d'absorció i després començaria el decreixement potencial.

4.1.4 Comparació del metall més ràpid

El metall que triga menys en saturar completament la columna és el plom tal com veiem a la Taula 4.14.

Segons (2), també es compleix aquesta afirmació. En l'experiment en discontinu emprant amb el mateix material de suro, publicat anteriorment, ja es va observar que el metall més ràpid en ser biosorbit és el plom.

Com veiem a la Figura 4.31, quasi tots els metalls han saturat el suro als 20 minuts d'experiment. Aquest temps tan curt possiblement és causat per la poca quantitat de suro que s'ha usat. Probablement amb més quantitat de biomassa els temps de màxima biosorció o saturació de la columna són més llargs.

En discontinu, el temps de biosorció òptim segons trobem a la literatura (2), és entre 25 i 50 minuts. Això correspon als nostres resultats, veient com en continu s'afavoreixen temps més curts, per tan probablement millora el contacte entre les fases, entre el suro i la solució en el format en columna i treballant en continu.

4.1.5 Comparació de la preferència

En aquest apartat, estudiarem la competència entre els metalls. Ho farem comparant l'experiment amb solucions dels metalls individuals (cada metall per la seva banda) i quan estan tots presents en la mateixa dissolució inicial i a la mateixa concentració (0,18 mM). Això ens ajudarà a trobar sinèrgies i possibles competències d'adsorció. Per una banda tenim els resultats de la mescla, Figura 4.38, Figura 4.40 i Figura 4.42 i d'altre banda les comparatives amb els experiments amb les solucions individuals: Figura 4.39, Figura 4.41, i Figura 4.43.

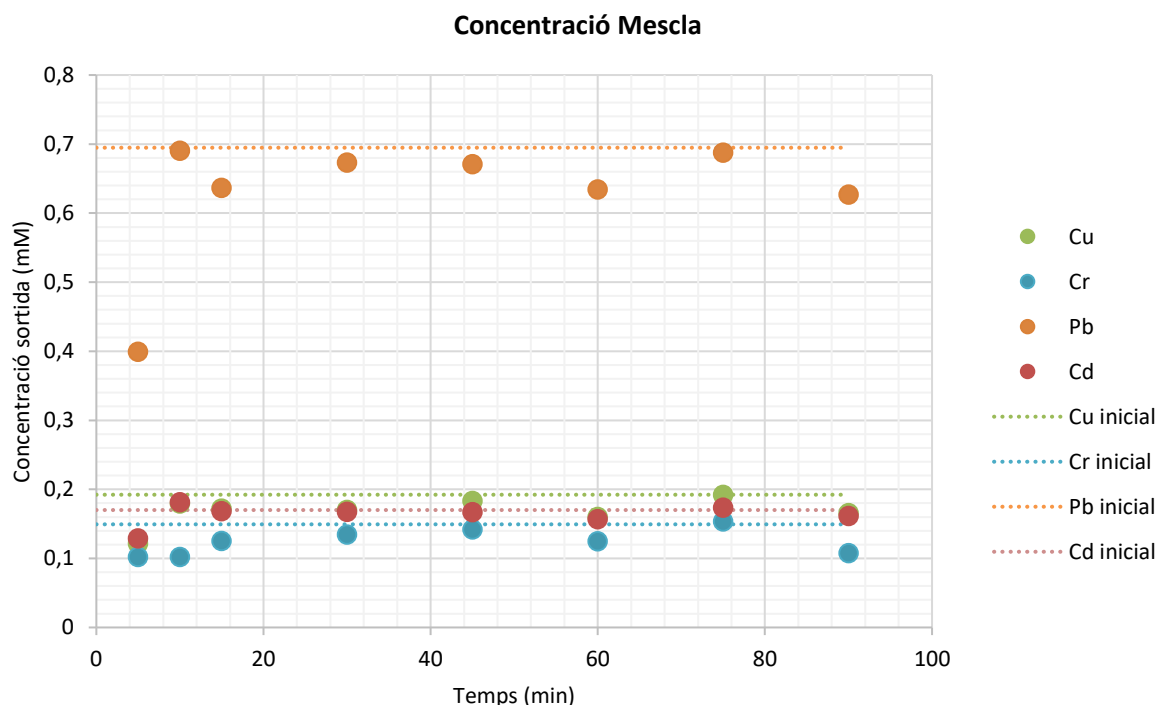


Figura 4.38: Evolució de la concentració dels diferents metalls quan es troben mesclats a la dissolució inicial.

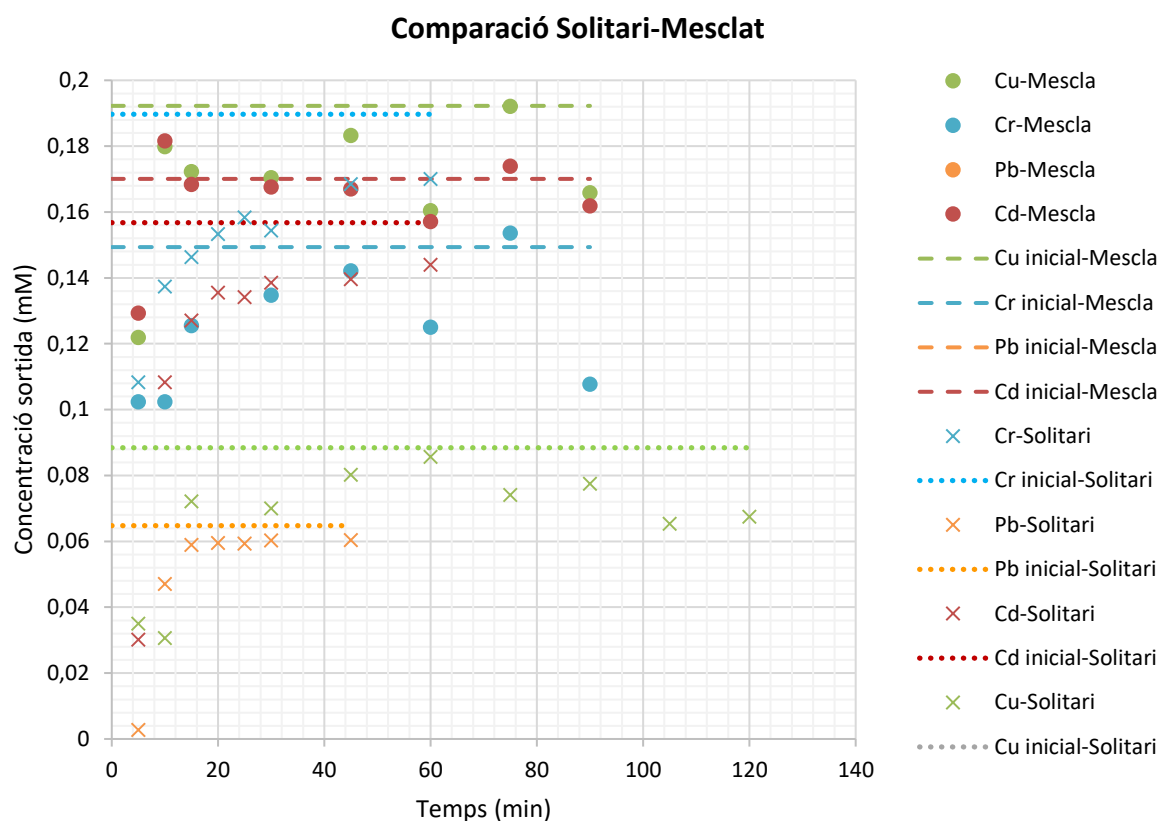


Figura 4.39: Comparativa de l'evolució de la concentració entre els metalls quan es troben en solitari i mesclats. S'ha ampliat fins al rang 0-0,2 mM. Per tant, queda exclòs el plom de la mescla. S'extreuen les línies d'error per fer més visibles els resultats obtinguts

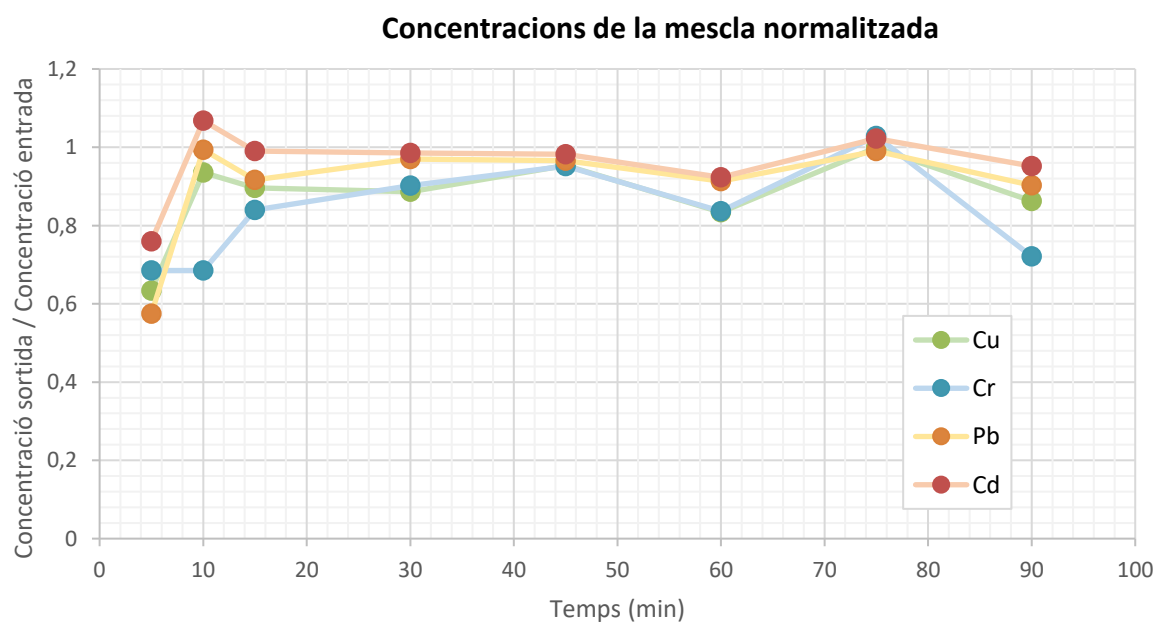


Figura 4.40: Evolució de la concentració de sortida normalitzada en base a la concentració inicial dels metalls mesclats.

A la Figura 4.40: Evolució de la concentració de sortida normalitzada en base a la concentració inicial dels metalls mesclats. es pot observar que en el cas del Coure, primer s'absorbeix i després es desabsorbeix, això es pot deure a una substitució per un altre metall més preferent.

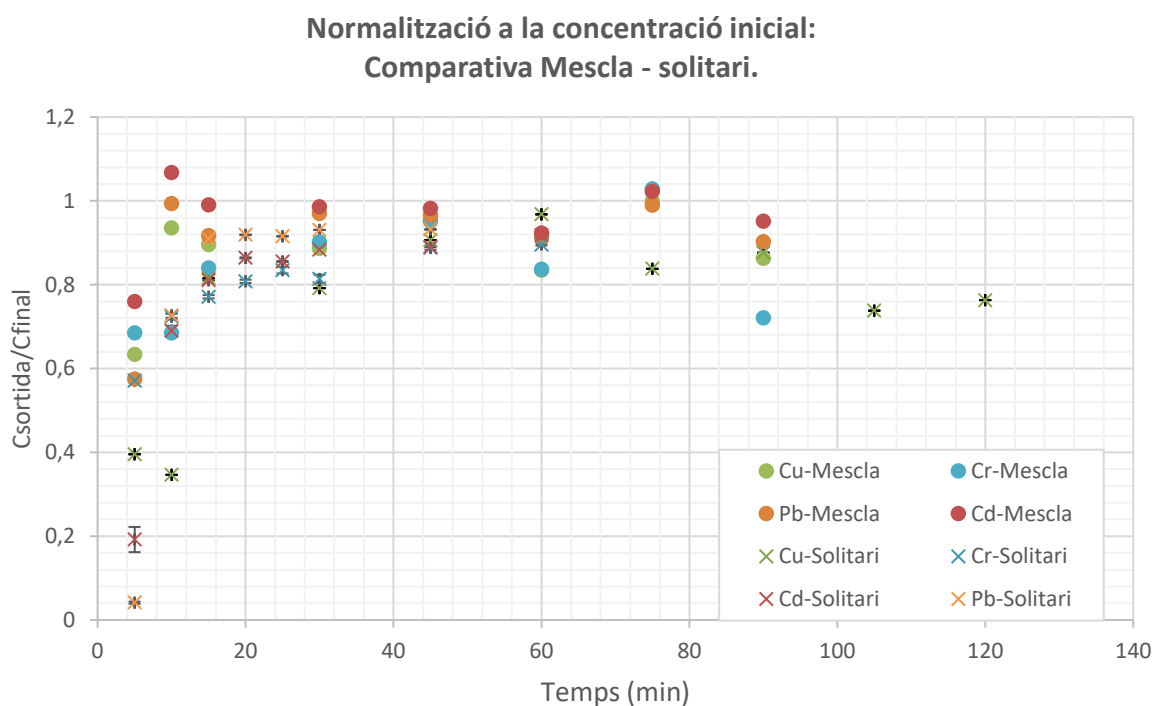


Figura 4.41: Normalització en base a la concentració d'entrada per els metalls en solitari i mesclats

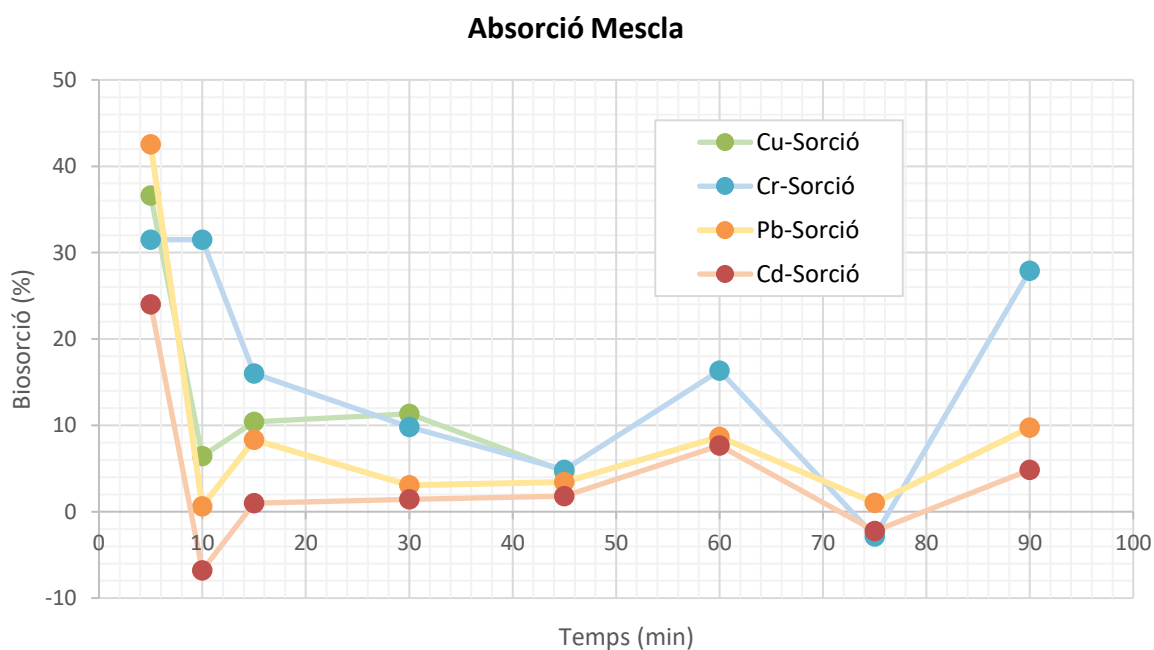


Figura 4.42: Evolució de l'eficiència d'adsorció per els diferents metalls en la mescla..

L'adsorció negativa és deguda a la substitució d'un metall per un altre. Primer s'absorbeix el Cadmi però després aquest és substituït pel Crom. Més tard, el crom és substituït per d'altres.

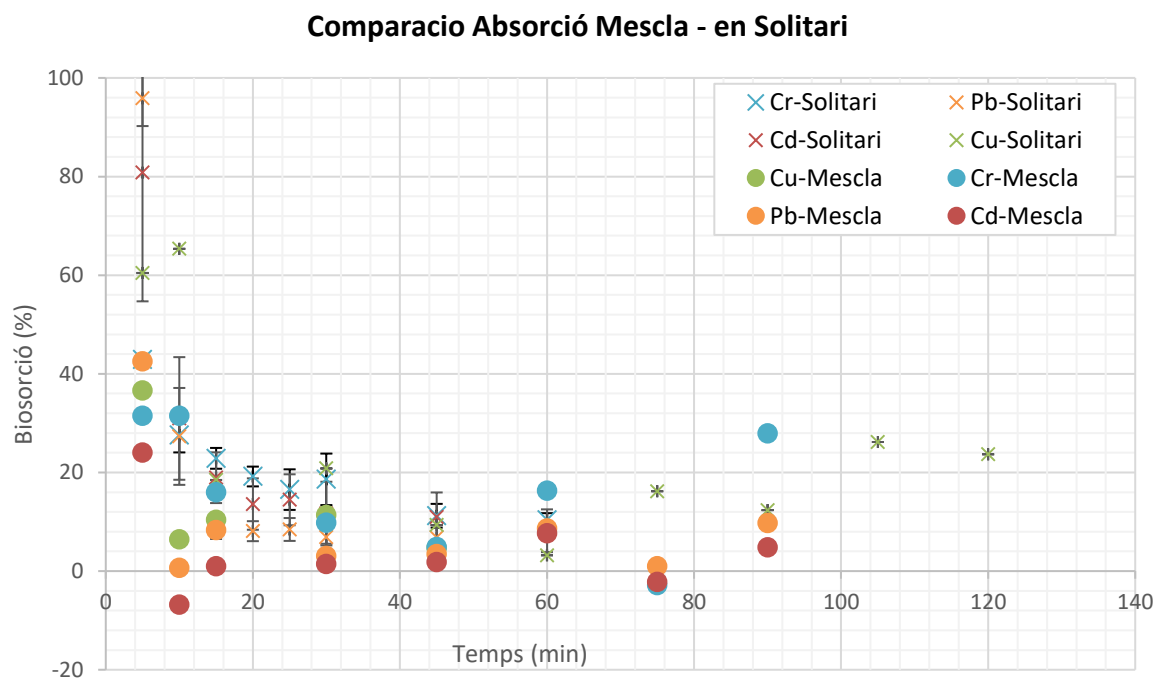


Figura 4.43: Comparativa de l'eficiència d'adsorció per els diferents metalls en solitari i en mescla.

4.2 EXPERIMENT 2: REALITZACIÓ DE LA ISOTERMA

A continuació, quan s'ha determinat quin és el metall que s'absorbeix millor, i sabent quin és el temps que necessita cada metall per arribar al equilibri, es determinarà el perfil d'adsorció en funció de la concentració del metall a la solució inicial.

Aquest experiment s'ha dut a terme per tenir en compte que les propietats d'adsorció del suro canvien depenent de la concentració d'entrada. Per tal d'observar aquesta variació s'ha usat el plom per obtenir de manera orientativa el rang òptim de treball del suro per als temps concrets d'experiment que s'han estudiat.

S'ha realitzat una Isoterma amb el tant per cent d'eficiència d'adsorció depenent de la concentració inicial, tant a $t=5$ min (no saturació) com a $t=30$ min (saturació) únicament pel plom.

4.2.1 Relació amb la concentració inicial

Les dades experimentals obtingudes es representen en forma del % de biosorció per a cada temps en funció de la concentració inicial. Veiem diferents relacions entre aquestes dues variables, a la Figura 4.44, per temps no saturat, i a la Figura 4.45 en situació de saturació.

En aquestes figures s'expressen els valors c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , c_5 i c_6 que són les respectives concentracions 0,1 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 40 ppm, 518 ppm i 924 ppm.

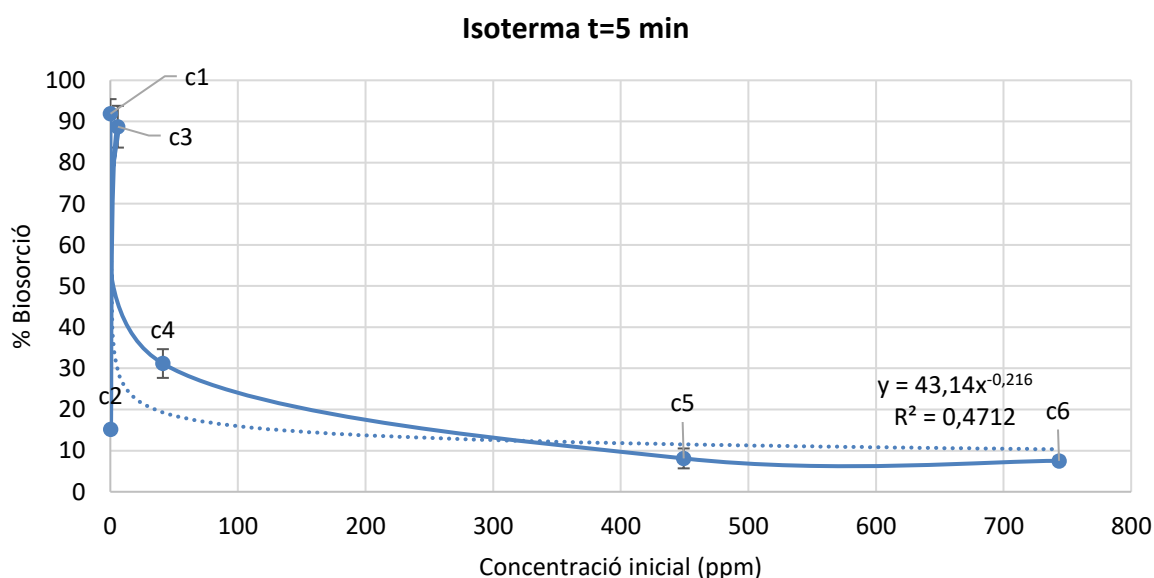


Figura 4.44: Relació entre biosorció i concentració inicial de Pb per a temps 5 minuts (no saturació)

Veiem que segons el gràfic, el rang d'actuació òptim pel Plom són les concentracions baixes, tant als 5 minuts (Figura 4.44) com als 30 minuts ja en situació de saturació del suro (Figura 4.45).

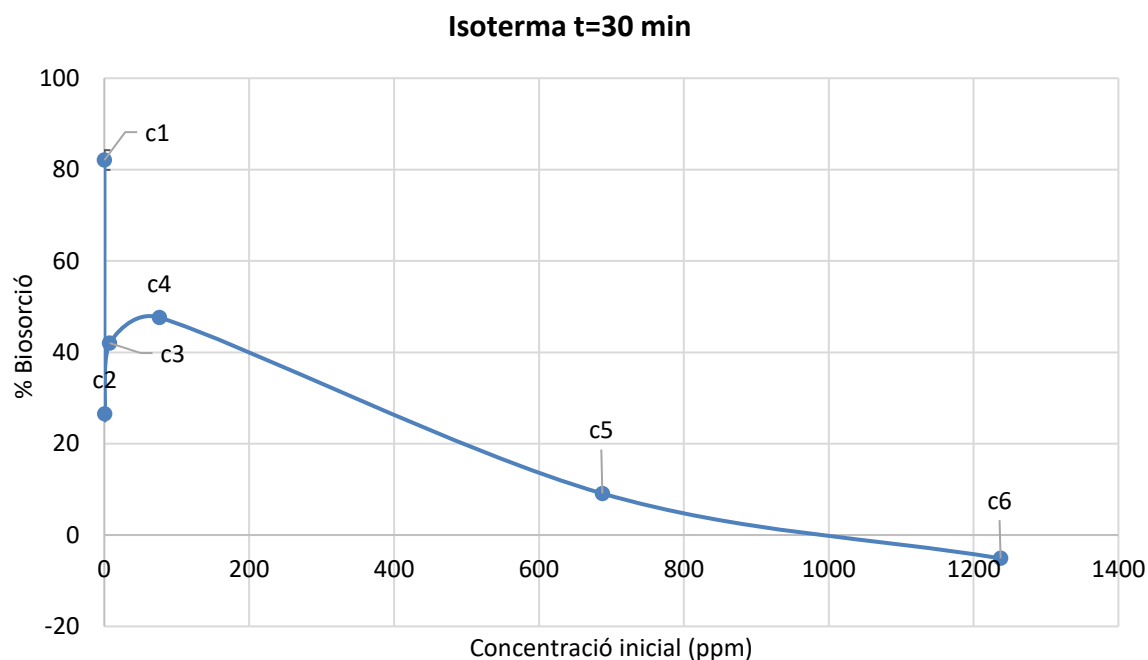


Figura 4.45: Relació entre biosorció i concentració inicial de Pb per a temps 30 minuts (saturació)

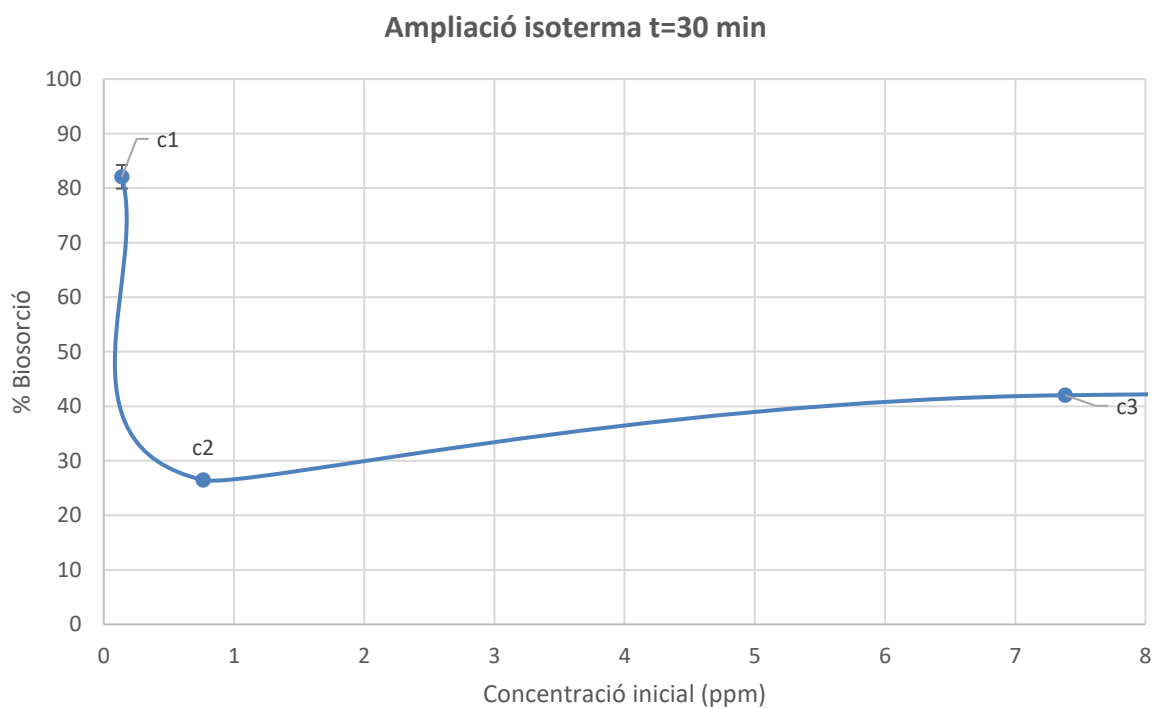


Figura 4.46: Ampliació de la Figura 4.45.

També s'ha realitzat la isoterma en saturació a 30 minuts.

Per diferents concentracions inicials de plom (0,1; 1,0; 5,0; 40,0; 518; i 932 ppm), es pot observar com la isoterma decau. Això vol dir que com més petita és la concentració de plom, millors són les eficiències de biosorció.

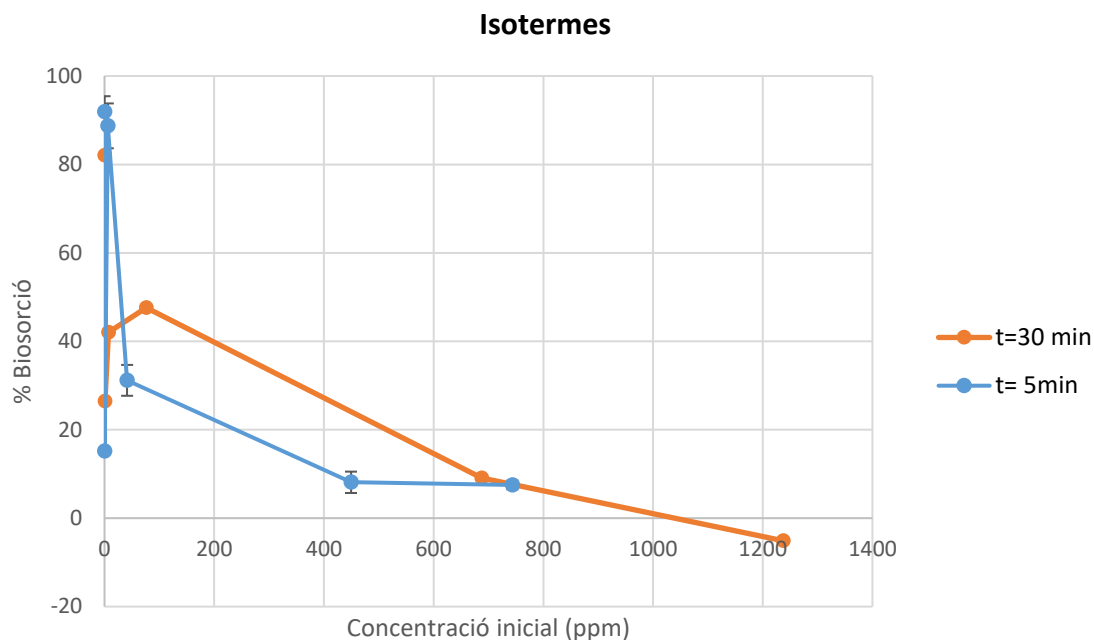


Figura 4.47: Combinació de les Figura 4.45 i la Figura 4.44.

Aquest fenomen es mostra a la Figura 4.47. El què s'està determinant realment és el grau de saturació de la columna respecte al plom. Caldria confirmar que amb més temps no s'aconsegueix major adsorció de metall emprant el mateix llit de columna (és a dir, emprant la mateixa quantitat de suro). Es mostra també com hi ha més diferències en els resultats per la isoterma de $t=5$ min però s'estabilitzen a la isoterma $t=30$ min.

4.3 VIABILITAT ECONÒMICA:

En aquest apartat es desenvoluparan els costos d'aplicació d'un sistema de retenció de metalls pesants amb suro.

Donat que aquesta tecnologia està en fase d'investigació, trobar la maquinaria corresponent i fer el dimensionat s'escapava dels objectius del treball, de manera que s'ha pres com a referència un sistema de biosorció amb carbó actiu, molt més comú.

Aquests sistemes de filtració d'aigües no estan encara aplicats a un model industrial i per tant el cabal que poden tractar no és excessivament alt, però tot i així cobreix perfectament el cabal al que s'ha plantejat l'experiment.

Pel propòsit del treball, s'ha comparat els preus de diferents biosorbents, el suro i el carbó actiu, que és la seva alternativa més utilitzada.

Taula 4.16: Preus i pressupost dels diferents components


Component	Preu	Imatge
Carbó Actiu	10,6 €/kg (90)	

Figura 4.48: Carbó actiu (116)


Suro (diàmetre 1mm)	3,5 €/kg (91)	
----------------------------	---------------	--

Figura 4.49: Suro granulat (116)

El cost total dels mòduls de filtració que s'usen actualment seria de el mateix per ambdós adsorbents (92). Es veuen els diferents preus a la Taula 4.16. Per tant la major diferencia entre sistemes esta en la reposició de l'adsorbent. En cas d'utilitzar suro hi hauria un estalvi de 7,1€ per cada quilogram reposat.

En conclusió, si ens hem de basar únicament en la informació econòmica per tal de determinar quin adsorbent utilitzar, el suro es més econòmic i viable. Tot i així, hi ha altres factors a tenir en compte per estudiar la viabilitat d'un sistema vers un altre com poden ser:

- Durabilitat/Temps de vida: Cal comparar l'adsorbent de referència (el carbó actiu) amb el suro, per determinar a nivell de cada quant de temps s'ha de canviar el material. El temps de vida del suro, al ser d'origen purament biològic, podria arribar a ser més curt que el del carbó actiu.
- Capacitat de tractament: S'han de comparar els cabals tractables per cada adsorbent per poder definir-ne la major utilitat de cada adsorbent, per cada cas concret.
- Disposició com a residu: Estudiar la possibilitat de desorció dels metalls adsorbits prèviament, per tal de facilitar tan la seva reutilització i allargar el seu temps de vida, com per la seva disposició correcta com a residu (pel cas del suro podria ser com matèria orgànica comuna).

5. Conclusions

5 CONCLUSIONS

Com es veu a la discussió anterior, es pot dir que la biomassa de suro és un bon biomaterial per adsorbir, i possiblement recuperar, els metalls pesants (Cr, Cd, Cu, Pb) de les aigües. Amb un temps de contacte força curt veiem unes grans eficiències (60-95%) que recolzen la nostra hipòtesi de que el suro és realment viable. Concretament amb el plom, es pot veure la eficàcia d'absorció per concentracions inicials baixes (entre 0,1 i 5 ppm), a més a més, és el metall més ràpid en saturar la columna (15 min). Els estudis en columna i en discontinu *-Batch-* dels antecedents donen a entendre que el suro es comporta de la mateixa manera i s'ha d'estudiar la seva aplicabilitat més a fons amb estudis més concrets per determinar el volum tractable i la seva viabilitat tècnica, incloent el temps de vida/durabilitat de la biomassa, així com la seva disposició com a residu. En comparació amb altres biomaterials o mètodes d'absorció, veiem un estalvi econòmic important i també una eficiència que el fa competitiu respecte els altres materials com el carbó actiu.

6. Propostes de millora

6 PROPOSTES DE MILLORA

6.1 ESTRATÈGIA 1: MILLORES DEL NOSTRE TREBALL

Hi ha diverses accions que es podrien realitzar si es volgués repetir el treball obtenint una major qualitat de les dades, es detallen a continuació.

A l'experiment realitzat, per qüestió de temps, només s'han pogut realitzar dues repeticions per cada metall estudiat, seria convenient augmentar el nombre de repeticions per tal de reduir incerteses i *outlines*.

Acció 1	Augment de les repeticions
Breu descripció	A l'experiment descrit s'han fet dues repeticions per cada metall. L'acció consistiria en augmentar el nombre de repeticions per a cada metall fins a 3.
Objectiu	Concretar si a alguna de les mostres s'ha produït algun error.
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	Una hora més per experiment si es tenen les mateixes columnes
Pressupost	-
Beneficis esperats	Menys incerteses.
Indicadors	Sense Indicadors

Per tal de complir amb més facilitat el punt anterior, alhora que intentar augmentar l'eficiència, creiem que treballar amb un major nombre de columnes permetria poder fer més experiments simultàniament, de manera que no només es podria abastar un objectiu més ampli si no també tenir més possibilitats de repetir un experiment que es demostrï erroni.

Acció 2	Columnes
Breu descripció	Al experiment descrit s'han utilitzat únicament dues columnes, de manera que si hi ha cap problema amb una d'aquestes els experiments es veuen enrederits
Objectiu	Augmentar el nombre de columnes disponibles.
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	Tot l'experiment
Pressupost	16€ per doblar les columnes (de 4 a 8)
Beneficis esperats	Poder realitzar més experiments de forma simultània.
Indicadors	Sense Indicador

Potser un dels punts més problemàtics del treball ha estat el treball amb les columnes. El fet de no tenir referents anteriors, va provocar que es comencés treballant amb dues

columnes de vidre que incorporaven un filtre de sortida. Aquest filtre evita que es perdi suro, però també es pot arribar a col·lapsar després de diversos usos degut a la pols del suro. De manera que una proposta molt recomanable seria utilitzar des de un inici una columna sense aquest filtre i tapar la sortida amb llana de vidre que faria simultàniament de filtre i de subjecció per al suro.

Acció 3	Filtres a les columnes
Breu descripció	Durant l'experiment, la saturació del filtre situat al final de les columnes, degut a la pols del suro va comportar problemes per igualar el cabal de entrada i sortida de la columna alhora que va comportar la repetició de diversos experiments
Objectiu	Adquisició de columnes sense filtre i substituir-ho per llana de vidre
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	Tot l'experiment
Pressupost	-
Beneficis esperats	Realització del experiment sense interrupcions
Indicadors	Sense Indicador

D'altre banda, un augment en la quantitat de suro utilitzat, alhora que una major alçada de les columnes augmentaria el temps de retenció de la columna, i en conseqüència, les dades recollides permetrien una interpretació dels models cinètics més clara i en definitiva poder determinar quin es el temps òptim d'adsorció de la columna amb més fiabilitat. Tal i com s'ha realitzat, si s'apliquen models cinètics per a models en continu, els models responen satisfactòriament, de manera que no es pot dir que l'experiment s'hagi desenvolupat completament en continu. Aquestes proves no s'inclouen al treball degut a que no es demostra a la bibliografia que sigui aplicable.

Acció 4	Major quantitat de suro
Breu descripció	A l'experiment descrit, s'ha utilitzat 0,01g de suro, el qual només omplia una dècima part de columna
Objectiu	Augmentar la quantitat de suro fins a omplir la columna
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	Tota la fase d'adsorció de metalls en columna
Pressupost	-
Beneficis esperats	Major temps de retenció de la columna i en conseqüència una interpretació dels models cinètics més clara. Determinació del temps òptim d'adsorció de la columna amb més fiabilitat
Indicadors	Dades tractades estadísticament

També seria una millora tècnica qualitativa, l'ampliació del temps de neteja amb HNO_3 de totes les conduccions i columnes després de cada ús, per tal d'assegurar la total eliminació de tot metall pesant que pogués quedar.

Acció 5	Rentat amb HNO_3
Breu descripció	Tot i que al experiment ja s'ha descrit un procés de neteja després de cada experiment, aquest es podria estendre
Objectiu	Neteja amb HNO_3 durant un temps mes llarg com podrien ser 15 minuts Realitzar l'experiment immediatament després de la neteja
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	15 minuts després de cada adsorció
Pressupost	-
Beneficis esperats	Evitar possible contaminació de les mostres recollides. Conèixer l'eficiència de la neteja i descriure en quin moment s'hauria de netejar.
Indicadors	Sense Indicador

Finalment, un altre problema recurrent ha sigut l'ús del tubs utilitzats per fer passar les solucions de metalls pesants fins a la columna. Aquests tubs estan en contacte amb els rotors de la bomba durant tot l'experiment i degut al seu petit diàmetre i material de construcció tendeixen a deformar-se. Seria convenient reduir el seu temps d'ús.

Acció 6	Tubs
Breu descripció	Els tubs usats per fer passar les diferents solucions de metalls pesants fins a la columna pateixen desgast i poden arribar a afectar la circulació de solució
Objectiu	Reduir la vida dels tubs abans que aquests puguin afectar al experiment
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	Tota la fase d'adsorció en columna
Pressupost	-
Beneficis esperats	Evitar problemes en la circulació i per tant evitar errors
Indicadors	Sense Indicador

6.2 ESTRATÈGIA 2: CONTINUACIÓ DEL NOSTRE TREBALL

Si s'hagués de continuar la recerca agafant com a base aquest treball, les principals accions a dur a terme serien:

Tot i que a la fase pràctica del treball no s'ha pogut fer, a la recerca d'antecedents s'ha descrit un conjunt de biomasses amb capacitat de retenir metalls pesants. Es per

aquest motiu que creiem que en un futur podria ser rellevant fer un estudi paral·lel en el que s'apliquessin diverses biomasses, de procedències diferents. Alhora, creiem que aquestes biomasses es podrien utilitzar de forma simultània en un sistema en columna per tal de retenir solucions de diferents materials. Tot i així, entenem que això podria incorporar certes complicacions que s'haurien de estudiar com es la vida útil o de degradació de cadascuna d'aquestes biomasses. Caldria estudiar també el mètode de neteja d'aquestes biomasses/biomaterials i si és compatible amb l'eficiència de la columna.

Acció 1	Incorporació de Biomassa
Breu descripció	Als antecedents s'han descrit diferents biomasses amb una eficiència específica per cada metall pesant, però per falta de temps no s'han pogut provar ni combinar.
Objectiu	Utilitzar biomasses diferents en una mateixa columna per tal d'adsorbir metalls diferents de forma simultània. Conèixer la vida útil del les diferents biomasses. Descriure un mètode de neteja per cada biomassa.
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	6 Mesos
Pressupost	-
Beneficis esperats	Adsorbir de forma simultània una solució de diferents metalls pesants
Indicadors	Sense Indicadors

Per concloure, un altre proposta per treballs futurs, seria ampliar la segona fase del nostre experiment, en el que s'estudia les variacions en la biosorció d'un mateix metall pesant quan es modifiquen les concentracions inicials. En aquesta segona fase es podrien estudiar altres metalls pesants, mes enllà del Pb, alhora que es podria allargar el temps de biosorció i les concentracions utilitzades.

Acció 2	Ampliació experiment 2
Breu descripció	Ampliació de la segona fase d'experimentació en la que es varia la concentració d'entrada a la columna.
Objectiu	Estudiar altres metalls mes enllà del Pb, allargar el temps de biosorció i variar les concentracions utilitzades.
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	-
Pressupost	-
Beneficis esperats	Conèixer el funcionament i adsorció d' altres metalls en suro.
Indicadors	Sense Indicador

Altres factors i accions a tenir en compte a la seva aplicació real serien:

Acció 3	Aplicació Real
Breu descripció	Al experiment descrit, s'han preparat solucions de metalls pesants a determinades concentracions per estudiar-les.
Objectiu	Ús d'aigües contaminades amb metalls pesants d'origen industrial
Responsables	Tècnics del Laboratori
Duració	-
Pressupost	-
Beneficis esperats	Conèixer la capacitat del suro per tractar aigües contaminades d'una indústria alhora que conèixer altres problemes associats i possiblement no previstos.
Indicadors	Sense Indicador

7. Bibliografia

7 BIBLIOGRAFIA

1. **Metcalf & Eddy, Inc.,** *Wastewater engineering Treatment Disposal Reuse, third ed.* . s.l. : McGraw-Hill International Editions., 1991.
2. **López-Mesas, M., Navarrete, E.R., Carrillo, F., Palet, C.** *Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step.* . s.l. : Chemical Engineering Journal 174 9-17, 2011.
3. *Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II).* **Chubar, N. Jorge R. Carvalho, M. Joana Neiva Correia.** s.l. : Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 57–65, 2004, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, p. 230, 57–65.
4. **Srivastava, N.K., Majumder, C.B.,** *Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater.* . s.l. : J.Hazard. Mater. 151, 1-8, 2008.
5. **Zang, H.** *Biosorption of heavy metals from aqueous solution using keratin biomaterials.* s.l. : Doctoral Thesis, 2014.
6. **Butlletí Epidemiològic de Catalunya.** *Ingesta de metalls pesants i arsènic a partir de la dieta a Catalunya. Part I. Volum XXIV.* . s.l. : ISSN 0211-6340, Desembre 2003, 12, .
7. **Fu, F. Wang, Q.,** *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A Review.* . s.l. : Journal of Environmental Management 92, 407-418, 2011.
8. **Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E.,** *The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya.* s.l. : Int. J. Food Agric. Environ. 5, 119-121, 2007. .
9. **Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J.,** *Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters.* . s.l. : J. Colloid Interface Sci. 301, 479-487, 2006.
10. **Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E. A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G.,** *Removal of Nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves.* . s.l. : Biochem. Eng. J. 30, 184-191, 2006. .

11. **Namasivayam, C., Kadirvelu, K.,** *Uptake of mercuri (II) from wastewater by activated carbon from unwanted agricultural sòlid by-product: coirpith.* . s.l. : Carbon 37, 79-84, 1999. .
12. [<http://www.nimd.go.jp/english/index.html>]. **Octubre 2016.**
13. **Butlletí Epidemiològic de Catalunya.** *Ingesta de metalls pesants i arsènic a partir de la dieta a Catalunya. Part II. Volum XXV. Agost 2004 Extraordinari 2n trimestre* . s.l. : ISSN 0211-6340.
14. **Nassem, R., Tahir, S.S.,** *Removal of Pb (II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent.* . s.l. : Water Res. 35, 3982-3986, 2001. .
15. **Khezami, L., Capart, R.,** *Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies.* s.l. : J. Hazard. Mater. 123, 223-231, 2005.
16. **Volesky, B.** *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.* . s.l. : Hydrometallurgy. No.59, pag. 203-216., 2001.
17. **Ku, Y., Jung, I.L.** *Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.* . s.l. : Water Res. 135-142., 2001.
18. **Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W.,** *Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation Exchange resin in synthesized wastewater.* s.l. : Chemosphere 56, 141-147, 2004. .
19. **Gode, F., Pehlivan, E.,** *Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature.* . s.l. : J. Hazard. Mater. 136, 330-337., 2006.
20. [<http://www.oxidine.net/productos/membranas/>]. **Octubre 2016.**
21.
[<http://cidta.usal.es/cursos/agua/modulos/Practicas/sedimentacion2/floculacion.html>].
Octubre 2016.
22. **Lundh, M., Jönsson, L., Dahlquist, J.,** *Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation.* . s.l. : Water Res. 34, 21-30., 2000.
23. **Polat, H., Erdogan, D.,** *Heavy metal removal from waste waters by ion flotation..* s.l. : J. Hazard. Mater. 148, 267-273, 2007.

24. **Capponi, F., Sartori, M., Souza, M.L., Rubio, J.,** *Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates.* . s.l. : Int. J. Miner. Process 79, 167-173., 2006. .
25. **Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammash, N.K.,** *Advanced physicochemical treatment technologies.* New Jersey : In: Handbook of Environmental Engineering, vol. 5. Humana, 2007.
26. **Ali, I., Gupta, V. K.** *Advances in water treatment by adsorption technology.* s.l. : Nature Protocols 1, 2661-2667, 2007.
27. [<http://www.morguiclima.com>]. **Novembre 2016.**
28. **Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K.,** *Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics.* . s.l. : Process Biochem. 42, 1371-1377., 2007. .
29. **Üçer, A., Uyanik, A., Aygün, S. F.,** *Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon.* s.l. : Sep. Purif. Technol. 47, 113-118., 2006. .
30. **Yanagisawa, H., Matsumoto, Y., Machida, M.,** *Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution.* . s.l. : Appl. Surf. Sci. 256, 1619-1623., 2010. .
31. **Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H., Park, J.M.,** *Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants.* . s.l. : J. Hazard. Mater. 164, 1130-1136., 2009. .
32. **Rao, G.P., Lu, C., Su, F.,** *Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review.* . s.l. : Sep. Purif. Technol. 58, 224-231., 2007. .
33. **Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J.,** *Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II).* s.l. : J. Colloid Interface Sci. 316, 277-283., 2007. .
34. **Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N.,** *Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution.* . s.l. : J. Environ. Sci. 21, 539-544., 2009. .
35. **Kuo, C.Y., Lin, H.Y.,** *Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multiwalled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment.* . s.l. : Desalination 249, 792-796. , 2009.

36. Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J.,. *Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution.* . s.l. : J. Hazard. Mater. 166, 1067-1075., 2009.
37. Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z.,. *Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites.* . s.l. : J. Hazard. Mater. 177, 876-880., 2010.
38. Kandah, M.I., Meunier, J.L.,. *Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.* s.l. : J. Hazard. Mater. 146, 283-288., 2007. .
39. Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M. *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as sorbents: A Review.* . s.l. : Bioresource Technology 99, 3935-3948., 2008. .
40. Kumar, U., Bandyopadhyay, M.,. *Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk.* . s.l. : Bioresour. Technol. 97, 104–109., 2006.
41. Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J.,. *Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk.* . s.l. : Process Biochem. 39, 437–445., 2003.
42. Memon, S.Q., Memon, N., Shah, S.W., Khuhawar, M.Y., Bhanger, M.I.,. *Sawdust – a green and economical sorbent for the removal of cadmium(II) ions.* s.l. : J. Hazard. Mater. B 139, 116–121., 2007.
43. Bulut, Y., Tez, Z.,. *Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut.* . s.l. : Fresen. Environ. Bull. 12, 1499–1504., 2003. .
44. Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., Zhou, J.,. *Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk.* . s.l. : J. Hazard. Mater. B 141, 163–167. , 2006.
45. Abia, A.A., Didi, O.B., Asuquo, E.D.,. *Modelling of Cd²⁺ sorption kinetics from aqueous solutions onto some thiolated agricultural waste adsorbents.* s.l. : J. Appl. Sci. 6, 2549–2556., 2006.
46. Horsfall Jr., M., Abia, A.A., Spiff, A.I. *Kinetic studies on the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (Manihot sculenta Cranz) tuber bark waste.* s.l. : Bioresour. Technol. 97, 283–291., 2006.
47. Özer, A.,. *Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulfuric acid-treated wheat bran.* s.l. : J. Hazard. Mater. B 141, 753–761., 2006. .

48. **Özer, A., Pirinc, İ., H.B.,** *The adsorption of Cd(II) ions on sulfuric acid-treated wheat bran.* . s.l. : J. Hazard. Mater. B 137, 849–855., 2006. .
49. **Low, K.S., Lee, C.K., Leo, A.C.,** *Removal of metals from electroplating wastes using banana pith.* . s.l. : Bioresour. Technol. 51, 227–231., 1995. .
50. **Noeline, B.F., Manohar, D.M., Anirudhan, T.S.,** *Kinetic and equilibrium modeling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor.* . s.l. : Sep. Purif. Technol. 45, 131–140., 2005. .
51. **Low, K.S., Lee, C.K., Liew, S.C.,** *Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain.* . s.l. : Process Biochem. 36, 59–64., 2000.
52. **Chubar, N., Calvalho, J.R., Correia, M.J.N.,** *Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment.* s.l. : Colloids Surf. A 238, 51–58., 2004. .
53. **Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Acosta-Rodriguez, I.,** *Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob.* . s.l. : Sep. Purif. Technol. 45, 41–49., 2005. .
54. **Ganji, M.T., Khosravi, M., Rakhsae, R.,** *Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from wastewater by treated Azolla filiculoides with H₂O₂/ MgCl₂.* . s.l. : Int. J. Environ. Sci. Technol. 1, 265–271., 2005.
55. **Tiemann, K.J., Gamez, G., Dokken, K., Parsons, J.G., Gardea-Torresdey, J.L.,** *Chemical modification and X-ray absorption studies for lead(II) binding by Medicago sativa (alfalfa) biomass.* . s.l. : Microchem. J. 71, 287–293., 2002.
56. **Nasernejad, B., Zadeh, T.E., Pour, B.B., Bygi, M.E., Zamani, A.,** *Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues.* s.l. : Process Biochem. 40, 1319–1322., 2005. .
57. **Junior, O.K., Gurgel, L.V.A., de Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., de Freitas Gil, R.P., Gil, L.F.,** *Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse.* s.l. : Bioresour. Technol. 98, 1291–1297., 2006. .
58. **Namasivayam, C., Kadirvelu, K.,** *Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith.* . s.l. : Carbon 37, 79–84., 1999. .
59. **Sayed, S.A., Saleh, S.M., Hasan, E.E.,** *Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers.* . s.l. : Desalination 181, 243–255., 2005.

60. **Veglio, F., Beolchini, F.** *Removal of metals by biosorption: a review*, . s.l. : Hydrometallurgy 44 pag. 301-316, 1997.
61. **Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J.** *Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*; . s.l. : Water research 38, pag. 992-1002, 2004.
62. **Horsfall, JR. M., Abia, A. A.** *Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass*. . s.l. : Water Research, 37, pag. 4913-4923., 2003.
63. **Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T.,.** *The biosorption of copper by C. vulgaris and Z. ramigera*. s.l. : Environ Technol, Vol. 13, p. 579-586,, 1992.
64. **Friis, M., Keith, M.,.** *Biosorption of uranium and lead by Streptomyces longwoodensis. B.* s.l. : iotechnol Bioeng, Vol. 35, p. 320-325, , 1998.
65. **Galun, M., Galun, E., Siegel, B.Z., Keller, P., Lehr, H.,.** *Removal of metal ions from aqueous solutions by Penivillum biomass: Kinetic and uptake parameters*. . s.l. : Water, Air, Soil Pollut, Vol.33, p. 359-371, , 1987.
66. **Beveridge, T.J.** *The immobilization of soluble metals by bacterial walls*. . New York : En: Biotechnology and Bioengineering Symposium no. 16: Biotechnology for the Mining, Metal Refining and Fossil Fuel Processing Industries. H.L. Ehrlich, D.S. Holmes, ed. p. 127-140, , 1986.
67. **www.encyclopedia.cat/EC-GEC-0144575.xml. 11 octubre 2016.**
68. **http://monempresarial.com/2014/04/03/el-suro-una-industria-sostenible-i-exportadora/. Octubre 2016.**
69. **Rives Boschmonart, Jesús.** *Environmental evaluation of the cork sector in Sourthern Europe (Catalonia)*. s.l. : Doctoral Thesis, 2011.
70. **A. Remacha.** *Tecnología del corcho*, . Madrid, : Vision Libros, , 2008. .
71. **H. Pereira.** *Density and moisture relations, Cork*, . Amsterdam, : Elsevier Science B.V., pp. 187-205. , 2007, .
72. **H. Pereira.** *Surface, thermal and other properties, Cork*, . Amsterdam : ,Elsevier Science B.V, pp. 227-239., 2007.
73. **Pereira, H.** *The cork oak, Cork*. . Amsterdam : Elisevier Science B.V., pp. 103-125, 2007.

74. **OPI, Observatori de la Prospectiva Industrial (OPI)** - Generalitat de Catalunya. *Informe anual sobre la indústria a Catalunya*. . 2009 : Available online: http://www.gencat.cat/diue/doc/doc_50537368_1.pdf 2009.
75. **Consorci Forestal de Catalunya**, *XXII Jornades Tècniques Silvícules*. Santa Coloma de Farners : s.n., 2005.
76. **Boada, M.** *Boscós de Catalunya: Història i actualitat del món forestal*. Barcelona : Brau ed., 2003. .
77. **H. Pereira.** *The sustainable management of cork production, Cork*. Amsterdam : Elsevier Science B.V., pp. 145-160. , 2007.
78. **T. Megía, D. Martí.** *El clúster català del suro*. p.70. s.l. : Generalitat de Catalunya. Departament d'innovació, Universitats i Empresa: Secretaria d'Indústria i Empresa - Observatori de Prospectiva Industrial, Barcelona, 2009.
79. [<http://www.minis.cat/cat/reciclar-taps-suro.php>]. **Novembre 2016.**
80. **(ARC), Agència de Residus de Catalunya.** *Gestió d'un residu com a subproducte* .http://residus.gencat.cat/ca/ambits_dactuacio/valoritzacio_reciclatge/reciclatge_a_la_industria/subproductes/tramit_per_a_la_gestio_dun_residu_com_a_subproducte/.
81. *Web html://www.residuesrecurs.com*. **Octubre 2016.**
82. **Universitat de Stanford** [<http://em1.stanford.edu/Schedule/ICPMS/Index.htm>]. **Novembre 2016.**
83. **Thomas, Robert.** *Practical Guide to ICP-MS. A tutorial for Beginners*. . 2008. : 2a edició (en anglès). Boca Ratón: CRC Press,. ISBN 1420067869..
84. **Bevington, P. R., Robinson, D. k.** *Data reduction and Error analysis for the Physical Sciences (3rd edition)*. s.l. : Mc Graw-Hill, 2002. ISBN 0-07-119926-8.
85. **Meyer, Stuart L.** *Data Analysis for Scientists and Enginyers*. s.l. : Wiley, 1975. ISBN 0-471-59995-6.
86. **Ho, Y. S. i McKay, G.,.** *A Comparision of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents*. . s.l. : Process Safety and Environmental Protection 76 (4), 332-340, 1998.
87. **Paulino, A.T., Brizola Santos, L., Nozaki, J.** *Removal of Pb⁺², Cu⁺², and Fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced form silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent*. s.l. : Elsevier, Reactive & Functional Polymers, 2007.

88. **Tiwari, D., Kim, H-U,m, Lee, Seung-Mok.** *Removal behavior of sericite for Cu(II) and PB(II) from aqueous oslutions: Batch and column studies.* s.l. : Elsevier-Separation and purification Technology, 2007.
89. **University, Tsinghua.** *Water and Wastewater Treatment Engineering: Physicochemical Technology. VideoCourse.* s.l. : TsinghuaX. 2016.
90. **Amazon.** https://www.amazon.es/Bolaseca-Carb%C3%B3n-activo/dp/B01129ZX3Q/ref=sr_1_1?ie=UTF8&qid=1484674837&sr=8-1&keywords=carbono+activo.
91. —. <https://www.amazon.es/Corcho-granulado-tama%C3%B1o-mediano->.
92. **d'Aigues, Catàleg Salvador Escoda Tractament.** http://www.salvadorescoda.com/tarifas/Tratamiento_Agua_Tarifa_PVP_SalvadorEscoda.pdf. Novembre 2016.
93. http://www.voithandmactavish.com/files/docs/2010UpdatedBlankOBG_Carbon_Calculator.xls. Gere, O'Brien &. **Gener 2017.**
94. **Malkoc, E., Nuhoglu, Y.** *Investigations of Nickel(II) Removal from Aqueous Solutions using Tea Factory Waste,* . s.l. : Journal of Hazardous Materials B127, pag. 120-128., 2005.
95. **Química-Física, Adsorción.** [<http://es.scribd.com/doc/37259939/Adsorcion-Quimica-yfisica>]. 10 d'octubre de 2016.
96. **Volesky, B.** *CHAPTER 6, Evaluation of Biosorption Performance,* pag. 103-116.
97. **Basha, S., Murthy, Z.V.P., Jha, B.,.** *Sorption of Hg(II) onto Carica papaya: Experimental studies and design of batch sorber,* . s.l. : Chemical Engineering Journal 147, pag. 226-234, 2009.
98. **Vadivelan, V., Vasanth, K.,.** *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk,.* s.l. : Journal of Colloid and Interface Science 286, pag. 90-100, 2005.
99. **Fourest, E., Roux, J.C.** *Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (Rhizopus arrhizus, Mucor miehei and Penicillium chrysogenum): pH control and cationic activation.* . s.l. : FEMS Microbiology Reviews, Vol. 14, p. 325-332, , 1994.

100. Crist, R.H., Martin, J.R., Carr, D., Watson, J.R., Clarke, H.J., Crist, D.R.,. *Interaction of metals and protons with algae*. . s.l. : 4. Environ. Sci. Technol., Vol. 28, p. 1859-1866. , 1994.
101. Crist, R.H., Oberholser, K., McGarrity, J., Crist, D.R., Johnson, J.K., Brittsan, J.M. *Interaction of metals and protons with algae*. . s.l. : 3. Environ. Sci. Technol. Vol. 26, p. 496-502, , 1992.
102. Foures, E., Roux, J.C. *Heavy metal biosorption by fungal mycellial by-products: Mechanisms and influence of pH*. s.l. : Appl Microbiol Biotechnol, Vol. 37, p. 399-403, , 1992.
103. *Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus Pycnoporus sanguineus*. Zulfadhly, Z., Mashitah, M.D., Bhatia, S. s.l. : Enviromental Pollution, 2000, Vol. 112 (463-470).
104. [<https://www.interempresas.net/Aigua/Empreses-Productes/Producte-Intercanvi-ionic-Grupo-Vento-45330.html>]. **Octubre 2016.**
105. <http://politube.upv.es/uploads/thumbs/yBSHHoEzjuyBSZqbeMRq.jpg>. **Octubre 2016.**
106. <https://www.colonialscientific.com/CS/images/SC/AB204-S.jpg>. **Octubre 2016.**
107. www.gilson.com/UserFiles/image/Peristaltic_Pump_MINIPULS_3.png. **Octubre 2016.**
108. **Catàleg.** <http://image.made-in-china.com/2f0j10MBlazeSUnwqg/-Corcho-granulado-GC01-.jpg>. **Gener 2017.**
109. —. <http://www.nosslin.es/img/carbon%20activo.jpg>. **Gener 2017.**

8. Pressupost i Petjada de Carboni

8 PRESSUPOST

Trobem les despeses directes resumides a la Taula 8.17.

Taula 8.17: Despeses directes

Recursos Humans Propis			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Treball de Laboratori	75h · 2 pers.	25€/h	9.375€
Treball d'oficina	200h · 2 pers.	25€/h	10.000€
Preparació mostres ICP-MS	10h · 2 pers.	23€/h	460€
Total			19.835€
Transport			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Desplaçament en cotxe	18 dies · 80 km · 2 pers	5L/100km	144€
Total			144€
Material Fungible			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Vasos de precipitats (100, 250, 500mL)	6	3€/u	18€
Columnes (10mL)	4	4€/u	16€
Matrassos aforat (100, 250, 500mL)	4	4,40€/u	17,6€
Tubs	32	0,5€/u	16€
Provetes de mostres ICP-MS	200	0,08€/u	16€
Provetes (10mL)	4	4,78€/u	19,12€
Gradetes	6	25€/u	150€
Recanvis micropipetes	20	0,05€/u	1€
Llana vidre	10g	0,23€/kg	0,0023€
Aigua milliQ	100L	3,85€/L	385,2€
Pb(NO ₃) ₂	5g	1,63€/kg	0,008€
Cd(NO ₃) ₂	5g	9,35€/kg	0,046€
Cu(NO ₃) ₂	5g	4,86€/kg	0,0224€
Cr(NO ₃) ₃	5g	0,94€/kg	0,0047€
Àcid Nítric (65%)	100mL	10€/L	1€
Hidroxid de Sodi (98%)	10mg	9€/kg	0,09€
Total			640,09€
Material Inventariable			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Anàlisi ICP-MS	10h	78,46€/h	474,4€
Total			474,4€
Impressió			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Copies A4 B/N	100 pag	0,05€	5€
CD	3	0,5€	1,5€
Enquadernat	3	4€	12€
Copies A4 color	300 pag	0,15€	45€
Total			64,5€

I les despeses indirectes i d'altres despeses a la Taula 8.18.

Taula 8.18: Despeses indirectes i altres despeses

Despeses Indirectes			
Concepte			Subtotal (€)
Costos UAB	20%		4.755,798€
Total			4.755,798€
Altres Despeses			
Concepte	Quantitat	Preu Unitari (€/unit)	Subtotal (€)
Assessorament extern (Tècnics laboratori)	50h	51,72€/h	2.586€
Total			2.585€

Per calcular el total, veiem la Taula 8.19

Taula 8.19: Pressupost final

Total	
Sense I.V.A	28.554,698€
Amb I.V.A (21%)	35551,178€
Pressupost Final	34.551,178€

8.1 PETJADA DE CARBONI

Per tal de determinar la petjada de carboni del projecte s'ha utilitzat la “*Green Business Commitment Carbon Calculator*” (93).

Com a valors de referència s'han pres el consum elèctric necessari durant la fase de redacció del treball, al que anomenarem “treball d'oficina” i el consum de combustibles per al desplaçament al laboratori.

Per tal de conèixer el consum elèctric s'ha pres una referencia de 1700 kWh consumits per una persona anualment. D'aquests, s'hi pot extreure un consum per cada hora de 1,18 kWh.

Si considerem que s'han realitzat unes 400 hores en total de treball d'oficina, i s'assumeix un consum energètic equitatiu durant els quatre mesos de projecte es pot extreure la Taula 8.20 següent provinent de la calculadora de tones de CO₂ equivalents.

Taula 8.20: Consum elèctric

Font:	Consum mensual:				Total
	Octubre	Novembre	Desembre	Gener	
Consum d'oficina	118,5 kWh	118,5 kWh	118,5 kWh	118,5 kWh	474,0 kWh

Per calcular les emissions degudes al transport, s'ha calculat una distància de 40 km de la UAB, fins a Mataró o Vilanova, punt de sortida. Caldrà considerar que aquesta distància s'ha realitzat per duplicat durant un total de 18 dies. Això es un total de 1440 km (16200 milles per la calculadora). Els quilometres s'han intuït iguals durant tots els mesos de treball. Si considerem que els dos cotxes tenen un consum de 5L/100km se'n extreuen les dades de la Taula 8.21.

Taula 8.21: Consum associat al transport

Font	Consum	Dies	Distància d'anada (milles)	Total (milles)
Clio Campus	Dièsel: 29 mpg	18	450	16200
Toyota Yaris	Gasolina: 29 mpg	18	450	16200

No s'ha considerat el consum del principal equip utilitzat (ICP-MS) ni del laboratori degut a la seva no-exclusivitat. Si no s'hagués realitzat aquest treball, el consum hauria estat el mateix en els dos casos.

Amb tots els valors sumats i passats a tones CO₂ equivalent trobem la Taula 8.22 i la Figura 8.50

Taula 8.22: Càlcul de la Petjada de carboni

Font	Tones CO ₂ (eq.)	% del total
Electricitat	0,23463	2,2596%
Transport	10,07374879	97,7238%
TOTAL:	10,308378	

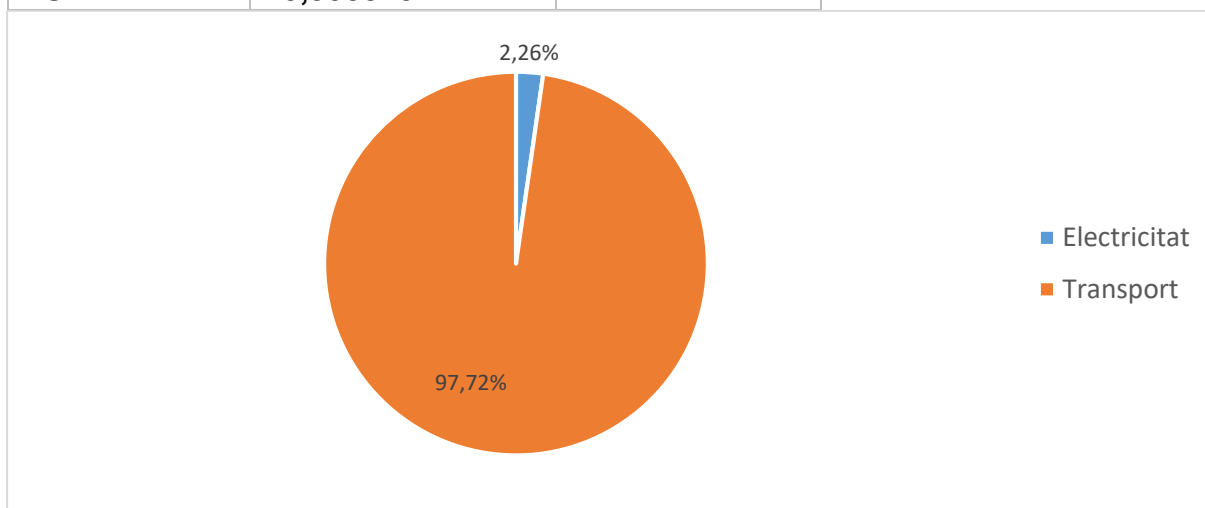


Figura 8.50: Distribució de la petjada de Carboni

En conclusió, la petjada de carboni es determina en 10,3 tones CO₂ equivalent, amb un impacte clarament més alt (97'7%) en el consum de combustible que en les altres àrees.

9. Programació

9 PROGRAMACIÓ

	Activitats a realitzar	set	oct					nov				des				gen					feb
		26	3	10	17	24	31	7	14	21	28	5	12	19	26	2	9	16	23	30	6
Recerca bibliogràfica	Antecedents	√	√	√	√				√	√						√			√		
	Funcionament dels equips				√												√				
	Tractament estadístic de dades						√	√	√			√	√			√	√	√	√		
Laboratori	Pla d'acollida		√																		
	Preparació solucions					X	√	√			√		√								
	Preparació columna					X	√	√	√												
	Experiment					X	√	√	√	√	√		√								
	Anàlisi Mostres ICP-MS								X	√	X	X	X		√		√		√		
Documentació	Introducció, objectius, justificació	√	√	√	√					√					√						
	Metodologia, bibliografia i antecedents		√	√	√	√			√	√			√	√							
	Informes de laboratori i resultats						√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√		
	Revisió del treball per entrega			√	√					√	√				√	√	√	√	√	√	√
	Preparació defenses i presentacions			√						√	√								√		
	Preparació article																√	√	√		

Alba i Raül		Realitzat	√
DATA FIXA (entregues)		No Realitzat	X
Altres recursos (tècnics laboratori)			

